



Universidade de Aveiro

Departamento de Química

2012

**Ana Rita de
Paiva Valente**

**Desenvolvimento de poliuretanos com desempenho
térmico inovador**



**Ana Rita de
Paiva Valente**

**Desenvolvimento poliuretanos com desempenho
térmico inovador**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e sob co-orientação do Doutor João Coutinho, Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu irmão e ao Filipe.

o júri

Presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Ana Margarida Viegas de Barros Timmons
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, a Professora Doutora Ana Barros e ao Professor Doutor João Coutinho, pela oportunidade de trabalhar com ambos, por me terem dado uma oportunidade para que esta dissertação fosse concluída com sucesso, por terem acreditado em mim e por todo o apoio e ajuda prestada.

À Doutora Alexandra Fonseca do departamento de Engenharia Mecânica, que foi uma ajuda preciosa, e por toda a amabilidade e disponibilidade para me ajudar. Ainda do departamento de Engenharia Mecânica, o meu agradecimento à Doutora Mónica Oliveira pelo fornecimento do material necessário para a realização de grande parte do trabalho experimental e no acesso ao equipamento para se efetuarem as medições de condutividade térmica.

À Sandra Magina do laboratório de análises térmicas que foi uma ajuda preciosa para a compreensão dos resultados obtidos, tendo sido incansável no sentido de eu ter todos os resultados atempadamente, para proceder à respectiva análise e discussão nesta dissertação. À Celeste Azevedo pela disponibilidade para poder fazer algumas análises, nomeadamente espectroscopia de infravermelho. À Marta Ferro pela disponibilidade em tentar arranjar sessões de SEM para que eu pudesse ter as imagens atempadamente. Ao Nuno Gama, colega de laboratório, que esteve sempre disponível para me ajudar quer laboratorialmente quer em questões de ordem teórica.

Um especial agradecimento à Mia Caria que principalmente na fase final foi um grande apoio e ajuda para ultrapassar alguns obstáculos. Ao Pedro Almeida que foi uma grande ajuda para que esta dissertação estivesse bem organizada. Ao Luís Melo que é um grande amigo desde que entrei na universidade e que sempre nos apoiámos mutuamente nos bons e maus momentos. E para não estar a dizer nomes e correr o risco de me esquecer de alguém, agradeço a todos aqueles que sempre estiveram do meu lado, e que sempre acreditaram em mim ao longo do meu percurso académico.

Agradeço aos meus pais e irmão por todo o amor, pelo apoio incondicional, por quererem sempre o melhor para mim e por todo o incentivo que me deram. Finalmente para além dos meus pais e irmão, o meu maior agradecimento é para o Filipe por todo o amor, paciência e apoio que me deu. Porque mesmo nos momentos menos bons tinha sempre uma forma de me conseguir animar e nunca deixou de acreditar em mim.

Obrigado a todos.

Palavras-chave PCMs, nanotecnologia, espumas de poliuretanos (PU), condutividade térmica, nanotubos de carbono (CNTs)

Resumo Nesta dissertação pretende-se, desenvolver um estudo com vista à preparação de nanocompósitos de espumas de poliuretanos (PU) rígidas que apresentem um desempenho térmico superior através da incorporação de materiais de mudança de fase (PCMs) na sua formulação. Devido à baixa condutividade térmica das espumas de PU, explorou-se o uso de nanotubos de carbono (CNTs) com vista a potenciar a ação dos PCMs.

Numa fase inicial, fez-se um estudo no sentido de desenvolver uma formulação base de espuma de PU rígida à base de glicerol, tendo-se tomado como critério de seleção a densidade, a consistência e a estabilidade dimensional dos materiais. Seguidamente, prepararam-se formulações contendo diferentes percentagens de PCMs. Para além da determinação da densidade, da resistência mecânica e da condutividade térmica, avaliou-se a extensão da reação de polimerização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O efeito do teor em PCMs e da dispersão no seio das espumas foi avaliado por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e por microscopia electrónica de varrimento (SEM) tendo-se selecionado a espuma EPU6-4,82PCM preparada utilizando 4,82%wt de PCM. A análise termogravimétrica (TGA) deste produto revelou que a adição de PCMs promove a estabilidade térmica do material possivelmente devido à presença do material usado no encapsulamento dos PCMs. Seguidamente, fez-se um estudo idêntico utilizando diferentes percentagens de CNTs com razão de aspecto igual a 300 tendo-se selecionado a espuma contendo 0,32%wt CNTs, EPU6-0,32MWCNT.

Uma vez identificadas as percentagens de PCMs e de CNTs a utilizar relativamente à formulação base de espuma de poliuretano (branco), preparou-se uma espuma contendo PCMs e CNTs. A caracterização do nanocompósito resultante revelou que apesar da estabilidade térmica deste material ser superior à do branco, a sua condutividade térmica não sofreu melhorias. Por esse motivo, foi preparada uma nova espuma utilizando a mesma formulação e CNTs com uma razão igual a 750. Os resultados obtidos indicam uma melhor dispersão dos PCMs e até mesmo dos CNTs no seio da espuma. Porém, a condutividade térmica não aumentou. Uma reavaliação dos dados obtidos permitiu concluir que a percentagem de CNTs utilizada tinha sido inicialmente calculada relativamente à massa de glicerol e não à massa do produto pelo que o teor em CNTs realmente utilizado se encontrara abaixo do limite de percolação, razão pela qual a condutividade térmica destes nanocompósitos não apresentou as melhorias esperadas. De salientar no entanto que a utilização de 0,64%wt de CNTs resultou numa melhoria da condutividade em cerca de 20 % indicando que a preparação de espumas com um teor em CNTs um pouco superior permitirá obter materiais com melhor desempenho térmico quer ao nível da estabilidade térmica, quer da condutividade térmica.

Keywords PCMs, nanotechnologie, polyurethane foams (PFs), thermal conductivity, carbon nanotubes (CNTs)

Abstract The aim of this thesis is to prepare nanocomposites based on rigid polyurethane (PU) foams and phase change materials (PCMs) with enhanced thermal behaviour. Due to the low thermal conductivity of PU foams the use of carbon nanotubes (CNTs) was investigated in order to enhance the activity of PCMs.

Initially a study was carried out to develop a base formulation of rigid PU using glycerol. The density of the ensuing material and the mechanical resistance were used as selection criteria. Next, different formulations have been prepared using various percentages of PCM. Besides assessing the resulting products based on density, consistency and dimensional stability of the materials, the extension of the polymerization reaction was evaluated by infrared spectroscopy (FT-IR). The effect of the PCM content and their dispersion on the foams was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electronic microscopy (SEM) and sample EPU 6-4,82PCM prepared using 4,82 % wt of PCM was selected. The thermal analyses (TGA) result of this material showed that addition of PCMs promotes the thermal stability of the product possibility due to the presence of the encapsulation material. A similar study was then carried out using different percentages of CNTs (with aspect ratio = 300) and the nanocomposite prepared using 0,321%wt de CNTS was selected, EPU6-0,32MWCNT.

Having identified the percentages of PCMs and CNTs to use relative to the base PU formulation (blank) a nanocomposite foam containing PCMs and CNTs was prepared. The characterization of the ensuing material showed that although the thermal stability of this material has been improved, the thermal conductivity did not. Therefore, another foam was prepared using the same formulation but using CNTs with an higher aspect ratio and is equal to 750. The results obtained indicate a better dispersion of the PCMs and even of the CNTs in the foam. However, the thermal conductivity was not enhanced. A re-evaluation of the data obtained showed that the percentage of CNTs used was originally calculated relative to the mass of glycerol used and not the total mass. Therefore, the CNTs content of the nanocomposites prepared may be below the percolation limit and for that reason the thermal conductivity of these materials has not been enhanced. Yet, it is worth noting that the use of 0,64%wt of CNTs yielded a 20% increase in the thermal conductivity suggesting that the preparation of nanocomposites using a slightly higher percentage of these fillers will afford materials with enhanced thermal behavior both in terms of stability as well as conductivity.

1. Introdução

Neste trabalho pretende-se fazer uma avaliação da utilização de materiais de mudança de fase (PCMs) e nanopartículas (NPs) em espumas de poliuretanos, com potencial aplicação na área de isolamento térmico. Serão produzidas algumas formulações de espumas de poliuretano rígidas com estes materiais com o intuito de se obter propriedades térmicas inovadoras, permitindo compreender a forma como estes materiais influenciam o comportamento e desempenho térmico destas novas formulações.

Algumas limitações como a rigidez da espuma e a estrutura da espuma podem ser afetadas quando são adicionados materiais de mudança de fase e nanopartículas, pois se não houver melhorias significativas na espuma não compensa uma vez que irá tornar a espuma muito dispendiosa devido à adição destes materiais.

Recorrendo a várias fontes bibliográficas, pretendeu-se verificar se existiam estudos sobre formulações de poliuretanos/materiais de mudança de fase, e poliuretanos/nanopartículas, e se já tinham sido estudadas formulações de poliuretanos/materiais de mudança de fase/nanopartículas visto ser o que se pretende desenvolver nesta dissertação. A formulação de poliuretano/material de mudança de fase/ nanopartículas deveria aumentar a condutividade térmica de espumas de poliuretano, que varia entre 0,025 e 0,035 (W/(m.K)) [1], o que, por sua vez, permitiria que se tirasse um maior partido da adição de PCMs na melhoria do desempenho térmico do poliuretano.

A formulação base das espumas de poliuretano é composta por isocianato, polioli, tensioativo que é um silicone, agente de expansão e catalisador, não havendo grandes variações na escolha dos reagentes. O PCM a incorporar na espuma, com o intuito de melhorar o desempenho térmico da espuma, será um *n*-alcano, ou mistura de *n*-alcanos, com um ponto de fusão próximo da temperatura ambiente, visto que se pretende obter uma espuma com vista a aplicações em isolamento térmico. Utilizando *n*-alcanos, obtêm-se bons resultados térmicos, nomeadamente, entalpias de fusão e temperaturas de degradação térmica. Estes são quimicamente inertes, não corrosivos, duradouros, ecologicamente inofensivos, não tóxicos, possuem elevada densidade de

armazenamento de energia, têm elevados pontos de ebulição e estabilidade até 250°C e não são caros. [2]

As NPs escolhidas deverão ser condutoras para assim potenciar a ação dos PCMs adicionados à formulação da espuma de poliuretanos. Existem vários tipos de nanopartículas que poderão ser as selecionadas devido às suas propriedades excepcionais como nanopartículas de ouro, nanopartículas de prata, negro de fumo, nanotubos de carbono, etc. Os nanotubos de carbono serão o tipo de nanopartículas mais promissores para desenvolver compósitos condutores. Existem dois tipos de nanotubos de carbono i) nanotubos de parede única, SWCNT (single-walled carbon nanotubes) e ii) nanotubos de paredes múltiplas, MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) e destes, os que apresentam maior condutividade térmica são os nanotubos de parede múltipla MWCNT, com valores acima de 3000 (W/(m.K)). [3, 4]

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Poliuretanos

Os poliuretanos são polímeros de elevada importância no nosso quotidiano. Esta deve-se ao facto de terem uma ampla área de aplicações, nomeadamente na indústria automóvel, mobiliário, colchões, em calçado, isolamento entre muitos outros. É importante referir que nem todos os Poliuretanos são espumas, por exemplo em indústrias como a siderúrgica, pasta e papel são usados como revestimento de equipamentos. Estes polímeros, têm na sua composição ligações uretano, e são obtidos a partir da reação de polimerização de um isocianato com um poliol conforme se pode observar na figura 1.[5, 6]

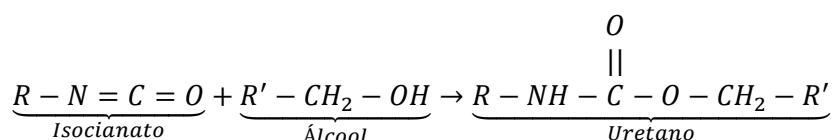


Figura 1-Reação de polimerização entre um isocianato e um poliol.[7]

Dependendo da sua formulação, as propriedades do poliuretano podem ser definidas aquando da sua produção tendo como exemplo as espumas flexíveis, semi-rígidas e rígidas. As espumas de poliuretano rígidas são essencialmente usadas para isolamento térmico, já no caso das espumas flexíveis e semi-rígidas estas são usadas em mobiliário, e por exemplo em assentos de automóveis. Este polímero apresenta vantagens importantes como uma condutividade térmica muito baixa, estabilidade química e mecânica elevada tanto a temperaturas altas como baixas, daí a sua vasta aplicabilidade na indústria. [8]

As características finais de uma espuma dependem da estrutura do tipo de poliol usado podendo ser do tipo poliol-poliéter ou poliol-poliéster, do índice OH (valor quantitativo da quantidade de grupos OH disponíveis para reagir com o isocianato) devendo este ser um valor baixo, entre 18-60 aproximadamente, já no caso das espumas rígidas o índice OH deve ser superior a 60.[8-10]

A maioria das espumas de poliuretano é produzida utilizando um tensioativo (silicone) com vista à: redução de tensões à superfície; provocar emulsões entre reagentes incompatíveis; promover a nucleação de bolhas durante a mistura; estabilizar o

crescimento da espuma reduzindo forças que se concentram nas paredes das células. Os tensioativos impedem a ligação entre células em crescimento antes destas adquirirem rigidez através da polimerização. De outra forma a ligação contínua entre as células em crescimento levaria ao colapso total da espuma. A ampla gama de durezas, resiliências e densidades que uma espuma de poliuretano oferece, permite que se obtenham elevados níveis de conforto. A formação tanto de espumas flexíveis como de espumas rígidas é um processo complexo e envolve pelo menos duas reações distintas, a polimerização e reação de produção do gás.

No caso da polimerização, ocorre uma reação entre um poliol e um isocianato. O poliol é um polímero com grupos hidroxilo terminais e o diisocianato é um isômero do tolueno diisocianato (TDI) ou difenilmetano diisocianato (MDI), e a reação entre estes produz um poliuretano com libertação de calor. O MDI é o isocianato mais usado na indústria para produção de espumas de poliuretano.[11, 12] A figura 2 representa a reação entre o MDI polimérico e o glicerol, que serão os reagentes utilizados para se obter a espuma de poliuretano.

Para se obter a espuma, o poliuretano deve ser expandido através da introdução de bolhas de gás. Durante a polimerização, é adicionada uma pequena quantidade de um agente de expansão que reagindo com o grupo isocianato dá origem ao ácido carbâmico que, sendo instável se irá decompor numa amina e dióxido de carbono, o qual é libertando. A libertação do dióxido de carbono através de bolhas de gás, origina a expansão do meio, formando a espuma.[13, 14]

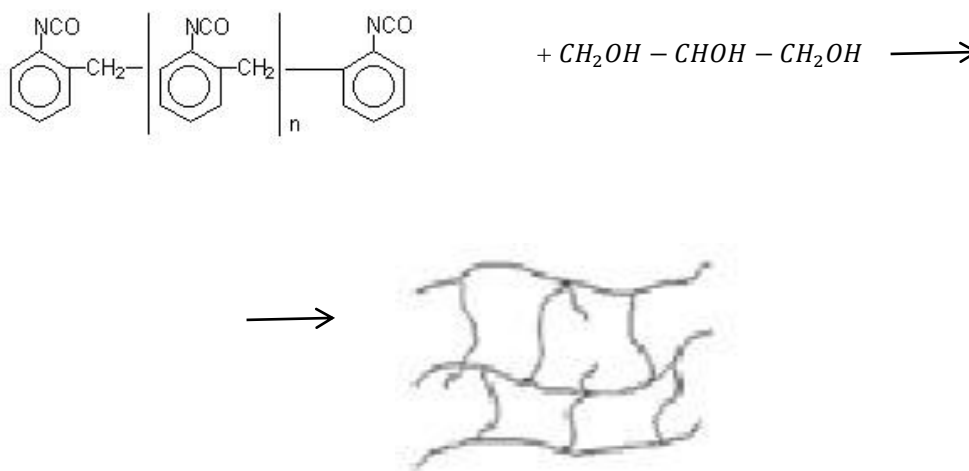


Figura 2-Reação para obtenção da espuma de poliuretano, utilizando MDI polimérico e glicerol.

2.2. PCMs, materiais de mudança de fase

Os materiais de mudança de fase são materiais muito usados no armazenamento de energia devido à sua capacidade de alterar o seu estado físico num determinado intervalo de temperatura, absorvendo ou libertando energia. A temperatura do PCM durante o processo de mudança de fase mantém-se constante. Por seu turno, o uso de PCMs sob a forma de partículas em suspensão numa fase fluida é uma maneira de se obter um fluido de aquecimento ou arrefecimento com capacidade térmica superior.[15] A utilização de PCMs microencapsulados para melhorias no desempenho térmico tem vindo a ser desenvolvida desde os anos 90, sendo muito útil quando adicionados em espumas de poliuretano para isolamento térmico.[16]

Para utilizar os PCMs como materiais de armazenamento de energia, é necessário ter em conta as propriedades termodinâmicas, químicas e cinéticas, assim como o seu preço e disponibilidade, de modo a tirar o melhor partido da sua capacidade de melhorar o desempenho térmico dos materiais. Na escolha dos PCMs para armazenamento de energia, a temperatura de mudança de fase deve estar na gama de temperatura de operação, a condutividade térmica deve ser elevada de forma a facilitar a transferência de calor e o calor sensível deve ser elevado conferindo-lhes assim uma maior capacidade para armazenar energia.[17] O PCM deve ter uma velocidade de cristalização alta para que não ocorra o sub-arrefecimento da fase líquida e para a recuperação de calor do sistema de armazenamento. Além disso, o PCM deve ser não-corrosivo, não-tóxico, não-explosivo e não-inflamável.[17]

Um dos inconvenientes que se tem observado relativamente à utilização de microcápsulas de PCM de origem parafínica, e limitativo da sua aplicação, tem sido a detecção de múltiplos picos nas curvas de arrefecimento. Este fenómeno leva à redução das temperaturas de cristalização do PCM, originando a libertação de energia latente a temperaturas mais baixas, podendo estas estar fora da gama de temperaturas de operação desejadas.[18]

Os PCMs agrupam-se em dois tipos, PCMs inorgânicos (sais hidratados, sais, metais e as suas ligas) e PCMs orgânicos (hidrocarbonetos de cadeia linear conhecidos como ceras de parafina (*n*-alcanos), polietilenoglicóis (PEGs), ácidos gordos), e misturas eutécticas (dois ou mais compostos, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, quando

combinados apresentam temperaturas de transição mais próximas das necessidades exigidas, do que os compostos que as originam). Comparando os vários PCMs existentes, as ceras de parafina são quimicamente inertes, não corrosivas, duradouras, ecologicamente inofensivas, não tóxicas, possuem elevada densidade de armazenamento de energia, e elevados pontos de ebulição e estabilidade até 250°C. Por isso, e pelo seu custo moderado, este tipo de PCMs é o mais escolhido para as mais variadas aplicações na indústria.[2, 19]

Uma das desvantagens da utilização de PCMs de origem parafínica, para além de todas as vantagens referidas anteriormente, é a sua inflamabilidade. A inflamabilidade de alguns PCMs está relacionada com o seu ponto de ignição (temperatura mínima à qual o material consegue libertar uma mistura inflamável com o ar, em quantidade suficiente para que se dê a combustão, sob condições atmosféricas normais), por exemplo para o hexadecano e para o eicosano as respectivas temperaturas de inflamação são de 135°C e 176°C respetivamente, podendo concluir-se que para estes materiais inflamarem serão necessárias temperaturas muito elevadas. Em relação à combustão das parafinas, produz-se dióxido de carbono, água e calor sendo esta reação muito exotérmica. À medida que o número de átomos de carbonos aumenta, as reações, na maioria das vezes, são incompletas formando-se outros subprodutos como monóxido de carbono e óxidos de azoto. Aumentando o tamanho da molécula, os hidrocarbonetos tornam-se mais difíceis de inflamar.[2]

2.3. Microencapsulação de PCMs

A microencapsulação, em termos gerais, consiste no revestimento de partículas sólidas, gotículas ou dispersões funcionando esse revestimento como uma camada protetora bem como uma estratégia de compatibilização com a matriz quando utilizados em compósitos.[20] As microcápsulas devem possuir um diâmetro pequeno garantindo um rápido intercâmbio de transferência de calor com o meio envolvente.[18]

A microencapsulação é realizada essencialmente por três processos: químicos, físico-químicos e físicos sendo estes apresentados resumidamente na figura 3.



Figura 3 - Processos de Microencapsulação.

A microencapsulação tem permitido o desenvolvimento de produtos para a aplicação de fragrâncias, hidratantes para a pele, repelentes de insectos, corantes, vitaminas, anti-microbianos, PCMs e aplicações específicas como a libertação controlada de fármacos. No caso dos PCMs, pretende-se que este material fique no interior da microcápsula em condições normais de manuseamento, interagindo apenas e indiretamente com o meio envolvente.[15, 21] A escolha do processo depende da estabilidade química, física e físico-química e da aplicação pretendida.

Para microencapsular PCMs, um dos métodos muito usado é a dispersão sob forma de gotas numa fase aquosa, usando técnicas como a coacervação, a policondensação interfacial e outros processos de polimerização *in situ*. A cápsula pode ser produzida a partir dos mais variados materiais como por exemplo, poliureia, poliuretano, poli (metacrilato de metilo), poli (acetato de vinilo), poliestireno ou resinas de ureia-formaldeído ou melamina-formaldeído.[22] As resinas de formaldeído são de grande utilização na produção de microcápsulas em virtude da sua maior durabilidade. No entanto, este tipo de resinas tende a libertar formaldeído limitando a sua aplicação. [23]

A obtenção de microcápsulas com paredes mais rígidas e resistentes é conseguida por processos *in situ*. A microencapsulação de PCM através da policondensação interfacial utiliza resinas de melamina, nomeadamente melamina-formaldeído, como pré-polímero que dará origem à parede da microcápsula. Neste processo, um óleo é emulsionado em água usando polímeros solúveis em água e agitadores de elevada rotação dando origem a uma emulsão estável. Adiciona-se uma resina de melamina à emulsão e como o pH da mesma é ácido, inicia-se a reação de polimerização conduzindo à reticulação da resina

que polimeriza na interface entre as gotículas de óleo e a fase aquosa formando-se uma parede polimérica em redor das gotículas de óleo à medida que se vai dando a reticulação. As microcápsulas devem possuir um diâmetro com dimensões pequenas para que se possa maximizar a área específica de transferência de calor.[15]

2.4. Nanotecnologia

A nanotecnologia é uma ciência recente que visa o estudo da estrutura e comportamento da matéria dos átomos e das moléculas. O prefixo “*nano*” está relacionado com a escala de comprimento, geralmente com dimensões entre 1 e 100 nm. Em termos gerais, o conceito de nanociência e nanotecnologia tem visões diferentes de produção, manipulação e manuseamento de materiais à nanoescala. As aplicações desta tecnologia surgem nas mais diversas áreas, nomeadamente, na medicina, electrónica, física, biotecnologia, engenharia dos materiais, entre muitas outras.[24]

As nanopartículas podem ter propriedades novas tendo em consideração as suas características, nomeadamente, o tamanho, a distribuição, a morfologia, etc. De facto, podem apresentar morfologias diferentes (esferas, formas dendríticas, etc.) consoante o tipo de material que se encontra na base da sua formação. Dependendo da sua geometria, as nanopartículas possuem propriedades diferentes. Isto acontece por exemplo com a interação de partículas, com geometrias, tamanho e distribuição diferentes, num polímero.[25]

Para se compreender um pouco melhor o conceito e as diferentes aplicações das nanopartículas, seguidamente discute-se com algum detalhe os nanotubos de carbono (CNTs), negro de fumo (carbon black), nanopartículas metálicas (ouro e prata) e nanocompósitos contudo, a característica mais importante a ser abordada é a condutividade térmica das nanopartículas.

2.4.1. Nanopartículas metálicas

As nanopartículas metálicas têm propriedades ópticas, térmicas, químicas e físicas que podem ser devidas à combinação de uma grande proporção de átomos de elevada energia em relação ao volume de um sólido e da escala nanométrica, e o percurso livre médio de um electrão pode mudar a sua condutividade e mobilidade. O efeito do tamanho reforça a variação da condutividade no comportamento da nanopartícula metálica.

O ouro sob forma de nanopartículas tem propriedades físico-químicas únicas.[26, 27] As nanopartículas de ouro apresentam vantagens relativamente a outras, já que o ouro é inerte e a probabilidade de causar danos no organismo é pequena.[28]

As nanopartículas de prata são os nanomateriais mais utilizados devido às suas propriedades anti-microbianas e alta condutividade elétrica. Têm aplicação na medicina visto serem usadas como anticéptico e desinfectante. Os iões de prata são bioativos tendo assim um largo espectro anti-microbiano para uma grande variedade de bactérias. Para além da aplicação na medicina, este tipo de nanopartículas está associado a compósitos condutores ou seja, tem-se adicionado nanopartículas de prata em plásticos e compósitos e adesivos para aumentar a sua condutividade eléctrica. Por exemplo este tipo de nanopartículas tem sido utilizado em tintas condutoras e integradas em compósitos para a melhoria da condutividade térmica e eléctrica.[29, 30]

2.4.2. Nanotubos de carbono (CNTs)

Os CNTs têm características únicas devido às suas dimensões e estrutura, sendo cilindros de moléculas de carbono, dividindo-se em dois tipos: i) nanotubos de parede única, SWCNT (single-walled carbon nanotubes) e ii) nanotubos de paredes múltiplas, MWCNT (multi-walled carbon nanotubes), podendo estes ser encontrados com as extremidades abertas ou fechadas. Estes materiais são formados a partir do grafeno, material que se encontra na grafite, que será enrolado originando cilindros.

As propriedades electrónicas dos nanotubos de carbono dependem de como a folha de grafeno se “enrola” para que estes se formem. O diâmetro e ângulo quiral (rotação e simetria da folha de grafeno enrolado) permitem concluir se serão metálicos ou semicondutores, podendo ser usados em dispositivos nanoelectrónicos. Os nanotubos de carbono têm também propriedades mecânicas excelentes e por isso são materiais muito resistentes sendo também flexíveis e podem suportar grandes distorções e compressões.[31]

A condutividade térmica do diamante e da grafite são elevadas, então a condutividade térmica dos nanotubos de carbono (CNTs) ao longo do eixo do tubo também é elevada quando comparada com outros materiais.[32] Como a condutividade térmica dos CNTs é elevada, torna-os assim um bom material para o desenvolvimento de compósitos condutores térmicos. No entanto a condutividade térmica de um compósito polímero/CNT é relativamente baixa comparada com o que se espera da condutividade

térmica do CNT.[3] Estudos revelam que se obtiveram medidas, recentes, da condutividade de um único CNT verificando-se que para SWCNT a condutividade era acima de 2000 (W/(m.K)) e para MWCNT a condutividade era acima de 3000 (W/(m.K)). [3, 4] Contudo, a medição de propriedades térmicas de CNTs é um problema, devido às dificuldades tecnológicas associadas. Assim, a condutividade térmica dos CNTs baseia-se em simulações teóricas e em cálculos experimentais, tendo resultados entre os 2000 e os 6000 (W/(m.K)). A condutividade térmica dos CNTs depende do arranjo atómico, da morfologia, do diâmetro e comprimento assim como da razão de aspecto (razão entre o diâmetro e o comprimento do nanotubo) pois quanto maior a razão de aspecto, maior deverá ser a condutividade térmica do CNT. Uma razão de aspecto elevada pode afectar as propriedades electrónicas devido ao movimento de electrões ao longo do eixo do tubo. [3]

O efeito das interfaces na transferência de calor torna-se importante no estudo dos CNTs. Assim, no caso do limite de percolação, o número de pontos de contacto entre partículas aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Então, a razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro do nanotubo) dos CNTs tem um grande impacto sobre o limite percolação nos nanocompósitos sem variar outros parâmetros como a matriz polimérica ou a dispersão e agregação dos CNTs.[33]

2.4.3. Negro de fumo

O negro de carbono, também conhecido por negro de fumo é essencialmente constituído por carbono elementar sob a forma de partículas aproximadamente esféricas, de diâmetro máximo menor do que 1 μm . Este material é produzido pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogénio, por combustão parcial ou por decomposição térmica.[34]

Ao adicionar negro de fumo a um determinado material constata-se que a condutividade térmica aumenta com o aumento da percentagem da fracção de volume de negro de fumo adicionado, numa determinada gama de temperatura. Para um material com uma concentração de negro de fumo de 4% em volume a sua condutividade térmica é de 0,270 (W/(m.K)) contudo para uma percentagem superior, 6% em volume a condutividade térmica aumenta para 0,275 (W/(m.K)). A condutividade térmica do negro de fumo varia entre 0,255 e 0,295 (W/(m.K)) que comparando com os nanotubos de carbono são valores realmente muito baixos. [35, 36]

2.4.4. Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais onde um dos componentes tem dimensões de escala nanométrica entre 1 e 100 nm. Um dos componentes serve de matriz onde as partículas do outro material estão dispersas. Os nanocompósitos podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica e orgânica/orgânica. Os nanocompósitos são materiais mais leves e têm propriedades mecânicas superiores aos compósitos convencionais, tais como rigidez, tenacidade, e resistência mecânica e química.[37]

Os nanocompósitos distinguem-se dos compósitos convencionais pois as suas propriedades são determinadas pelas dimensões nanométricas dos mesmos. Utilizando como exemplo as argilas, algumas propriedades são significativamente melhoradas com a adição das mesmas num polímero tais como as propriedades térmicas, ópticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes.[38] Uma estabilidade térmica maior está relacionada com a diminuição da difusão de moléculas de oxigénio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas de argila. Sem a presença de oxigénio, o nanocompósito é assim, mais resistente à degradação oxidativa.[39, 40]

2.5. Condutividade térmica

A condutividade térmica é uma grandeza física que mede a capacidade de uma substância conduzir calor. O fluxo de calor dá-se sempre a partir de uma temperatura mais elevada para uma temperatura mais baixa, atuando no sentido de uniformizar a diferença de temperaturas. A condução ocorre em todos os estados físicos, sólido, líquido e gasoso. A condução é maior nos sólidos porque a sua rede espacial entre átomos contribui para a transferência de energia entre eles por vibração.[41] Nos gases, a transferência de calor ocorre através da colisão entre átomos ou moléculas do gás e a distância entre os átomos é grande por isso, haverá menos colisões e consequentemente haverá menos condução. A condutividade dos gases aumenta com a temperatura.[41] Nos líquidos, a transferência de calor ocorre da mesma forma que nos gases contudo é um mecanismo mais complexo pois o espaçamento entre as moléculas é menor e os campos de força molecular exercem influência na troca de energia no processo de colisão. [42]

Os materiais com condutividade térmica elevada são utilizados como dissipadores de calor e os que têm condutividade térmica baixa são utilizados como isolamento

térmico.[43] Dependendo da temperatura e propriedades térmicas desejadas, existem várias formas de medir a condutividade térmica. Existem técnicas em estado estacionário e técnicas em estado transiente.[41] Apesar de existirem vários métodos, tanto em estado estacionário como em estado transiente apenas será descrito o método do fio aquecido pois para a análise das propriedades térmicas das espumas será utilizado um equipamento que tem por base o método referido anteriormente.

O princípio de funcionamento deste equipamento baseia-se na metodologia do fio aquecido. Este método baseia-se numa fonte de calor linear infinita com calor constante e massa zero, num meio infinito. Quando é aplicada uma quantidade de calor, Q (Jm^{-1}), à fonte, o aumento da temperatura a uma distância r (m) da fonte é

$$\Delta T = \frac{Q}{4\pi kt} \exp\left(\frac{-r^2}{4\alpha t}\right) \quad \text{Equação 1}$$

onde k é a condutividade térmica ($\text{W}/(\text{m.K})$), α é a difusividade térmica (m^2/s), e t é o tempo (s). Se for aplicado calor/arrefecimento ao fio de massa zero durante um período de tempo (em vez de um impulso), a resposta da temperatura é

$$\Delta T = -\frac{q}{4\pi k} E_i\left(\frac{-r^2}{4\alpha t}\right) \quad 0 \leq t \leq t_1 \quad \text{Equação 2}$$

onde q é o rácio da dissipação de calor (W/m), t_1 é o tempo de aquecimento, e E_i é a função exponencial integral. Após desligar o aquecimento, a temperatura é dada por:

$$\Delta T = -\frac{q}{4\pi k} \left[-E_i\left(\frac{-r^2}{4\alpha t}\right) + E_i\left(\frac{-r^2}{4\alpha(t-t_1)}\right) \right] \quad t > t_1 \quad \text{Equação 3}$$

A maior vantagem deste método é o facto de eliminar, experimentalmente, erros devido à convecção natural. Este método é muito mais rápido do que outras técnicas, e baseia-se no princípio de medição de temperatura e tempo do fio, submetido a um pulso elétrico. [44, 45]

2.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento, DSC

A calorimetria diferencial de varrimento é a técnica mais usual para a caracterização do comportamento térmico de materiais. Esta técnica é usada na caracterização de todas as classes de materiais, a nível de avaliação do seu comportamento térmico de forma geral, e também como técnica para caracterização estrutural. As medidas obtidas fornecem dados qualitativos e quantitativos tanto em processos endotérmicos (absorção de energia) como em processos exotérmicos (libertação de energia).[46] A partir desta

técnica podem obter-se informações relativas a alterações nas propriedades físicas e químicas, como: temperaturas características (temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização); grau de cristalinidade; grau de pureza; e entalpias de transição de fase e de reação.

Existem dois tipos de calorímetro diferencial: calorímetro diferencial de fluxo de calor e calorímetro diferencial de compensação de potência sendo as principais diferenças entre estes, a concepção e o princípio de medição bem como o tipo de informação obtida. [46] No DSC de compensação de potência, tem-se dois compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais. Os compartimentos são feitos de uma liga de platina-irídio onde cada uma delas tem um sensor de temperatura e uma resistência de aquecimento (figura 4).

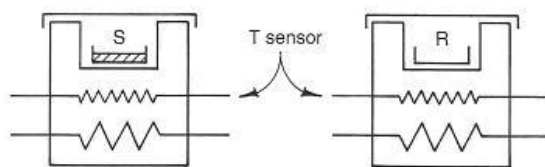


Figura 4 - DSC de Compensação de Potência.¹

¹Imagem disponível em: <http://www.google.pt/imgres?q=dsc+power+compensation>

2.7. Nanocompósitos de Poliuretanos

Os nanocompósitos à base de poliuretano considerados mais relevantes para o presente estudo são obtidos pela adição de CNTs, negro de fumo e nanopartículas de prata e que influenciem o comportamento das espumas de poliuretano rígidas. Contudo, é importante referir que existe uma variedade maior de nanocompósitos como por exemplo contendo nanosílica, nanopartículas de ouro, TiO_2 entre muitos outros. [37, 47-50]

Como já foi referido anteriormente as espumas de poliuretanos podem ser flexíveis, semi-rígidas ou rígidas. As espumas de poliuretano rígidas têm um grande interesse na área da refrigeração e construção civil nomeadamente, sendo utilizadas com isolante térmico. As características físicas e químicas da espuma de poliuretano dependem principalmente, do seu processo de preparação, da escolha e da quantidade adequada dos reagentes utilizados (poliol, isocianato, catalisador, tensioativo, etc.). Os polióis utilizados na preparação de espumas de poliuretano rígidas devem ter o índice OH

elevado (acima de 60) e peso molecular baixo e o isocianato deve ter funcionalidade média superior a 2, o inverso acontece para as espumas flexíveis. [8, 9, 51]

O estudo de espumas de poliuretano tem sido desenvolvido no sentido de otimizar algumas propriedades seja em espumas rígidas, semi-rígidas ou flexíveis. Esta otimização pode ser conseguida em função da adição de determinados materiais. Materiais de mudança de fase (PCMs) e nanopartículas (NPs) são os materiais adicionados às espumas de poliuretanos, que serão estudados com mais interesse, com o intuito de se verificar quais as mudanças que podem ocorrer no comportamento das espumas.

As propriedades que os poliuretanos (PU) possuem foram referidas em 1.1, e em 1.2 foram referidas as propriedades dos PCMs. Visto que o armazenamento de energia térmica tem cada vez mais um papel importante no quotidiano devido à gestão de calor que é requerida com vista à conservação de energia, foram já publicados alguns estudos sobre o modo como se alteram as propriedades térmicas e mecânicas das espumas de poliuretano ao se adicionarem PCMs.[8, 16, 52, 53]

Na grande maioria, os PCMs utilizados nas formulações de espumas de poliuretanos (PU) são MicroPCMs nomeadamente, MicroC18, MicroC19, MicroC20 tendo estes os melhores resultados no que concerne as propriedades térmicas. Contudo, o ponto de fusão dos mesmos deve ser tido em conta a aplicação que se pretende. Por exemplo, para a indústria de colchões este deverá ter um ponto de fusão próximo da temperatura do corpo humano.[8, 54, 55] Uma das desvantagens da utilização de PCMs de origem parafínica, é a sua inflamabilidade e esta está relacionada com o ponto de ignição (temperatura mínima à qual o material consegue libertar uma mistura inflamável com o ar, em quantidade suficiente para que se dê a combustão, sob condições atmosféricas normais). Assim é necessário ser criterioso na escolha do PCM tendo em conta a sua temperatura de ignição dependendo da aplicação pretendida.[8, 54, 55]

Constata-se também que MicroPCMs que sofrem tratamento térmico a elevadas temperaturas são mais adequadas para a produção de MicroPCMs/ compósito de espuma de poliuretano porque se verifica que os MicroPCMs são compatíveis com os poliuretanos. Contudo não têm uma influência significativa na estabilidade térmica da espuma de poliuretano. Os MicroPCMs são adicionados a uma mistura A (poliol, tensioativo, catalisador e agente de expansão) sendo adicionado, à mistura A, o

isocianato. De acordo com Zhang [54] são utilizadas percentagens de MicroPCMs entre os 3 e os 13%wt de PCMs não sendo especificado se estas percentagens são relativas à massa total ou apenas à massa de polioli. Já um estudo publicado por Sarier[8], utiliza valores de PCMS num rácio de massa de PCM para massa da mistura de poliuretano, onde o rácio que mostra ter um desempenho melhor é de 0,71. SEM, DSC e TGA são as técnicas utilizadas na caracterização. [8, 54]

Para além de se estudar a forma como os PCMs alteram as propriedades das espumas de poliuretano (PU) também se fazem estudos sobre a forma como as nanopartículas alteram o comportamento das mesmas. Dependendo do que se pretende isto é, das propriedades que se desejam, a escolha de nanopartículas é um pouco diferente pois existe uma grande variedade das mesmas. Verificou-se que se tem estudado, espumas de poliuretano com nanotubos de carbono de parede múltipla, nanopartículas de prata e negro de fumo, entre muitas outras.[5, 49, 51, 56-59] Todo o tipo de nanopartículas são promissoras devido às suas propriedades únicas. As nanopartículas de prata revelam ter grandes melhorias no que concerne a efeitos anti-microbianos, considerando-se que esta é propriedade mais interessante para este tipo de nanopartículas contudo, a exposição a estas torna-se nociva para a saúde por isso é necessário um controlo da evolução da toxicidade para se tomarem medidas preventivas ativas.[29] O negro de fumo é essencialmente constituído por carbono elementar sendo produzidos pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogénio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. Segundo Zhu constatou-se que se se aumentar a fracção de volume deste, a condutividade térmica também aumenta, tendo valores entre 0,255 e 0,300 (W/(m.K)). [36,37]

Os nanotubos de carbono são o tipo de nanopartículas mais promissor para o desenvolvimento de compósitos condutores. A morfologia, a estrutura atómica, o diâmetro e comprimento, são factores importantes e que poderão interferir na forma como a espuma expande e nas propriedades dos nanocompósitos resultantes, detectadas em grande medida pelos resultados das respectivas análises térmicas. Existem vários parâmetros que têm um papel importante no que concerne o desempenho da condutividade como a resistência interfacial, a razão de aspeto, a distribuição dos CNTs e a dispersão. [3]

No caso das linhas de percolação, os pontos de contacto entre partículas aumentam com a diminuição do tamanho da mesma. A resistência interfacial retrata uma barreira ao

fluxo de calor e mau contacto na interface, podendo também haver mau contacto físico entre o CNT e a matriz polimérica. A dispersão é um parâmetro importante pois o tamanho de escala nanométrica e elevada razão de aspecto dos CNTs pode levar à formação de agregados dos mesmos.[3]

Os nanocompósitos de poliuretano preparados com óxido de grafeno foram também estudados. Neste estudo pretendeu-se compreender a influência da dispersão do grafeno na morfologia do nanocompósito de poliuretano assim como nas propriedades mecânicas e eléctricas. Verificou-se que os grupos hidroxilo e as ligações covalentes existentes no grafeno são essenciais para a melhoria das propriedades mecânica e também se observou ao se adicionar folhas de grafeno, a morfologia do poliuretano modifica-se. Observou-se que o grafeno se manteve termicamente estável durante a produção da espuma de PU, constatou-se também que os valores obtidos para as condutividades eléctricas foram muito baixas pois o grafeno é eficazmente incorporado nos segmentos rígidos de poliuretanos que são utilizados como isolantes. [60]

3. Metodologia

Na parte experimental, foram preparadas espumas de PU utilizando quatro formulações diferentes:

- 1- Espuma de poliuretano, (“branco”);
- 2- Espuma de poliuretano + PCM;
- 3- Espuma de poliuretano + MWCNT;
- 4- Espuma de poliuretano + PCM + MWCNT.

Pretendeu-se assim, caracterizar o comportamento das espumas e dos respetivos nanocompósitos. Para tal foram realizadas as seguintes análises que se consideraram as

mais relevantes para o presente estudo, e que são desenvolvidas em mais detalhe na seção 3.3:

- Determinação da densidade da espuma (cortando cubos com aproximadamente 1cm^3 e pesando os mesmos, tendo várias réplicas dos mesmos.);
- Determinação da condutividade térmica;
- Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Microscopia electrónica de varrimento (SEM);
- Análise termogravimétrica, TGA;
- Calorimetria diferencial de varrimento, DSC.

3.1. Reagentes

Como foi referido na Introdução, a formulação base das espuma de poliuretano é constituída por: um isocianato, um polioli, um tensioativo, um agente de expansão e um catalisador. Os reagentes e materiais utilizados na sua síntese são descritos nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1-Reagentes utilizados para a produção da espuma de poliuretano.

Reagente	Marca	Referência
Poliol	Sigma	Glicerol Comercial, 1,2,3-propanetriol, 99,5%
Isocianato	Dow	MDI polimérico, M229
Catalisador	Air Products	Polycat 34
Tensioativo	Evonik	Tegostab B8404
Agente de Expansão	-	Água Destilada

Tabela 2-Materiais usados em algumas formulações de poliuretanos.

Material	Fornecedor	Referência
PCM	Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro	Micronal DS 5008 X, $T_{\text{fusão}}=24^{\circ}\text{C}$
Nanopartícula	Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro	Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT), 1) $D>50\text{ nm}$ e $L=10\text{-}20\mu\text{m}$; 2) $D=20\text{-}40\text{ nm}$ e $L=10\text{-}30\mu\text{m}$

3.2. Procedimento

Como foi referido acima foram preparadas quatro formulações diferentes (Espuma de poliuretano (“branco”); Espuma de poliuretano + PCM; Espuma de poliuretano + MWCNT; Espuma de poliuretano + PCM + MWCNT). Todas as formulações foram preparadas na hotte utilizando máscara, pois o isocianato é muito tóxico libertando vapores, e no caso dos CNTs, se estes forem inspirados podem causar sérios danos à saúde.

Inicialmente misturou-se, com o auxílio de um agitador Yellow Line OST Basic a 500 rpm, o poliol com o catalisador, tensioativo e o agente de expansão durante 15 a 20 segundos. De seguida adiciona-se o isocianato misturando novamente durante cerca de 10 segundos, devendo ter-se em conta que a reação é muito rápida pelo que o tempo dado é aproximado (deve ter-se muita atenção para evitar que comece a ocorrer reação enquanto se agita correndo-se o risco que fique espuma no agitador).

Para se prepararem as restantes formulações, Espuma de poliuretano + PCM; Espuma de poliuretano + nanopartícula; Espuma de poliuretano + PCM + nanopartícula), fizeram-se pequenas alterações ao procedimento de produção da espuma de poliuretano. De acordo com procedimentos já adoptados, os cálculos para determinar as percentagens de PCM foram relativamente ao poliol, fazendo-se o mesmo para o caso dos CNTs. No caso da espuma de poliuretano com PCM, este último é adicionado ao poliol e posteriormente misturado com o auxílio do agitador Yellow Line OST Basic a 500 rpm durante cerca de 15 a 20 segundos. Após a agitação adicionaram-se os restantes reagentes e agitou-se novamente a mistura durante 20 segundos.

No caso da espuma de poliuretano + MWCNTs, preparou-se uma dispersão de nanotubos em isocianato recorrendo a um sonicador Sonics Vibra Cell cerca de 1 hora, considerou-se este tempo pois o fornecedor dos CNTs indicou que uma hora seria o ideal para a dispersão e na bibliografia verifica-se que este é o tempo ideal para fazer

esta dispersão.[61] Após a dispersão, adicionou-se a dispersão do isocianato com nanotubos aos restantes reagentes, e misturou-se durante cerca de 30 segundos.

No caso da espuma de poliuretano + PCM + MWCNTs, preparou-se uma dispersão de nanotubos em isocianato durante 1 hora no sonicador Sonics Vibra Cell, e deixou-se repousar uns 2-3 minutos pois se se adicionasse logo à restante mistura a reação era instantânea e a espuma colapsava (devido a ter PCMs na sua formulação). Enquanto se deixou repousar a dispersão de isocianato com os nanotubos, adicionaram-se os PCMs ao poliol e agitou-se durante 20 segundos. Em seguida, adicionaram-se os restantes reagentes e agitou-se novamente. Finalmente adicionou-se esta mistura com os PCMs à dispersão de nanotubos com o isocianato e agitou-se novamente cerca de 15 a 20 segundos.

3.3. Equipamentos

3.3.1. Calorimetria diferencial de varrimento

Para se realizar a análise térmica às amostras de espuma de poliuretano (PU), recorreu-se ao DSC utilizando para o efeito, o Diamond DSC Perkin Elmer (figura 5). A gama de temperatura selecionada está entre os -40°C e aproximadamente 80°C, a velocidade é de 10°C/min sendo também utilizadas cápsulas de alumínio fechadas que aguentam uma pressão interna de 3 bar. Para se efetuar a calibração da temperatura do equipamento são utilizados os pontos de fusão do In e Pb, para a calibração entálpica é utilizada a entalpia de fusão do padrão In. Para a determinação do ponto de fusão do PCM, fez-se um ensaio com a cápsula fechada e com a cápsula perfurada para se verificar se se obtinham os mesmos resultados.

De salientar que apesar da resposta deste aparelho se encontrar dentro das especificações do fornecedor para as condições de análise utilizadas, devido a problemas técnicos o rigor dos dados obtidos está aquém do desejado. Todavia foi utilizado neste estudo visto serem utilizados apenas em termos comparativos.



Figura 5-Equipamento DSC da Perkin Elmer.

3.3.2. Condutividade térmica

Para a medição da condutividade térmica das amostras de espuma de poliuretano, utilizou-se o equipamento KD2PRO (figura 6). Este consiste num controlador manual e em sensores que são inseridos na amostra pretendida. Tem também dois tipos de agulhas, a agulha única e agulha dupla. Com a agulha única podem obter-se resultados de condutividade térmica e resistividade enquanto que com a agulha dupla podem-se obter resultados de calor específico volumétrico, difusividade térmica assim como resultados de condutividade térmica e resistividade. Foi utilizada a agulha dupla, denominada por SH-1, para se efetuar as medições da condutividade térmica. O método utilizado por este equipamento está descrito em 2.5.1.

O sensor usado foi uma agulha dupla de 30 mm (SH1) com 1,3 mm de diâmetro e espaçamento entre agulhas de 6 mm, tendo uma precisão de 10% quando as medidas da condutividade são na gama de 0,2 a 2 (W/(m.K)) e tem precisão de 0,01 para medidas na gama de 0,02 a 0,2 (W/(m.K)).

Foram feitas três medições por espuma e sempre em locais distintos para verificar se existe uma grande variação de valores. Entre cada medição fez-se um intervalo de 15 minutos para permitir que a temperatura estabilizasse.



Figura 6-Equipamento KD2PRO com agulha dupla.

3.3.3. Microscópio electrónico de varrimento

As análises de microscopia electrónica, SEM, foram realizadas num microscópio Hitachi SU-70 (figura 7). Utilizando fita-cola de carbono, cobrem-se na totalidade discos próprios para a análise SEM, as amostras são colocadas sobre essa fita-cola. Algumas amostras de espuma de poliuretano tiveram que ser preparadas com deposição de ouro e outras foram preparadas com evaporação de carbono.



Figura 7-Microscópio para análises SEM.

3.3.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros vibracionais da espuma de poliuretano foram registados na zona do infravermelho, de 4000 a 500 cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotómetro FTIR-ATR Perkin Elmer (figura 8) com resolução de 8 cm^{-1} , fazendo 64 scans por espectro. O equipamento deve estar numa sala fechada com temperatura de 23°C e humidade de 35%. Foi também utilizado o espectrofotómetro FTIR-ATR Bruker Tensor 27 com as mesmas condições utilizadas no FTIR-ATR Perkin Elmer.



Figura 8-Equipamento para FTIR.

3.3.5. Análise termogravimétrica, TGA

O estudo da degradação térmica das espumas faz-se utilizando um TGA Setsys Evolution 1500 da Setaram (figura 9). Os ensaios são realizados numa gama de temperaturas entre a temperatura ambiente e 800°C, a velocidade é de 10°C/min, o caudal de gás é de 200 (mL/min), sendo o gás o oxigénio e o cadinho onde se colocam as amostras é em alumina.

Inicialmente, realiza-se um ensaio em branco com o cadinho sem amostra para se obter uma linha de base (efeito de impulsão, ou seja o gás dilata aumentando a pressão no cadinho provocando um aumento aparente da massa), posteriormente fazem-se as análises e no fim subtrai-se a linha de base. Se o gás utilizado for azoto obtêm-se resultados de degradação térmica contudo, se for utilizado o oxigénio obtêm-se resultados de degradação térmica e degradação oxidativa.



Figura 9-Equipamento para TGA.

4. Resultados e Discussão

O desenvolvimento comercial de poliuretanos iniciou-se no final da década de 1930, e dependendo da sua composição e das características dos polióis, isocianatos e aditivos utilizados na síntese, podem ser obtidos poliuretanos com diferentes propriedades. Muitas formulações foram desenvolvidas de forma a dar resposta às necessidades dos vários segmentos de mercado. Como já foi referido, as espumas flexíveis popularizam-se na área dos colchões já as espumas rígidas são utilizadas como isolante térmico. [5, 7, 8]

A decomposição térmica de poliuretanos tornou-se algo importante a ser discutido. O estudo dos processos de degradação permite determinar quais as condições ideais para a produção de poliuretanos. A averiguação dos processos de decomposição tem em conta dois aspectos importantes. O primeiro relaciona-se com a estabilização de um polímero de forma a obter novos materiais com estabilidade térmica e resistência ao fogo desejados. O segundo tem que ver com o modo como o material se comporta.[62]

Com o aparecimento da incineração assim como acidentes com fogo podem surgir substâncias tóxicas ou nocivas, então o estudo da degradação térmica torna-se indispensável de forma a avaliar os riscos toxicológicos e ecotoxicológicos da mesma, por isso o conhecimento do mecanismo de degradação térmica de polímeros torna-se fundamental.[63]

As características finais de uma espuma de poliuretano dependem principalmente da escolha e quantidade adequada dos reagentes utilizados (poliol, isocianato, catalisador, tensioativo, etc.). Como referido em 1.1, a espuma de poliuretano pode ser ainda rígida ou flexível consoante a escolha do poliol e isocianato e respectivas funcionalidades. As espumas de poliuretano flexíveis são preparadas utilizando polióis de peso molecular elevado e índice OH baixo (entre 18-60 aproximadamente), ao contrário das espumas rígidas onde o índice OH deve ser superior a 60 e o poliol deve ter um peso molecular baixo.[8, 9, 51]

Atualmente, o estudo de espumas de poliuretano é muito desenvolvido no sentido de otimizar algumas propriedades seja em espumas rígidas, semi-rígidas ou flexíveis. Esta optimização pode ser conseguida em função da adição de determinados materiais. Materiais de mudança de fase (PCMs) e nanopartículas são alguns dos materiais

adicionados às espumas de poliuretanos com o intuito de se verificar mudanças no comportamento térmico das espumas.

Como referido em 2.2, os PCMs são materiais com capacidade para alterar o seu estado físico num determinado intervalo de temperatura, absorvendo ou libertando energia, mantendo-se a temperatura do mesmo constante. Estes são utilizados como materiais de armazenamento de energia.

As nanopartículas têm propriedades melhoradas tendo em conta as suas características, nomeadamente, o tamanho, a distribuição, a morfologia, etc. Um dos materiais à nano-escala, que são alvo de estudo são os nanotubos de carbono (CNTs) devido às suas características únicas. Os nanotubos de carbono têm boas propriedades mecânicas e por isso são materiais muito resistentes, e como a condutividade térmica dos CNTs é elevada, torna-os um bom material para o desenvolvimento de compósitos condutores térmicos. [3]

Nesta dissertação, pretendeu-se estudar a forma como os PCMs e os nanotubos de carbono de parede múltipla influenciam o comportamento térmico da espuma de poliuretano. Contudo, foi necessário, em primeiro lugar, desenvolver uma formulação base para se poder incorporar os materiais acima referidos. Para isso foram feitas alterações aos volumes dos reagentes usados, nomeadamente do agente de expansão, neste caso a água, do tensioativo, do catalisador e do isocianato como mostra a tabela 3. De salientar que inicialmente as percentagens de PCMs e CNTs foram determinadas em relação ao poliol no entanto, a discussão dos resultados obtidos será feita em termos de percentagem relativamente á espumas isto é, à massa total. Em anexo (anexo C) são apresentados as formulações e informação sobre as diferentes percentagens de PCMs e CNTs relativamente à massa de poliol e à massa total isto é, da espuma.

Tabela 3-Formulações base para diferentes espumas de poliuretano (EPU-espuma de poliuretano) por 100 partes de polioli.

	EPU1	EPU2	EPU3	EPU4	EPU5	EPU6	EPU7
Poliol	100	100	100	100	100	100	100
Água	14	12	8	5	14	14	14
Tensioativo	6	6	6	6	6	8	6
Catalisador	8	8	8	8	8	8	5
Isocianato	111	111	111	111	185	185	185

	EPU8	EPU9	EPU10	EPU11	EPU12	EPU13	EPU14	EPU15
Poliol	100	100	100	100	100	100	100	100
Água	14	12	8	5	14	14	14	14
Tensioativo	8	11	14	6	6	8	6	6
Catalisador	8	8	8	3	4	6	5	5
Isocianato	111	111	111	111	185	185	93	130

Antes de se efetuar qualquer teste, verificou-se quais as espumas que pareciam ser as melhores com base na consistência, estabilidade dimensional e homogeneidade aparente. Assim, foram escolhidas as espumas EPU1, EPU5, EPU6 e EPU7, fazendo-se um estudo de densidade, sendo os valores obtidos uma média de um conjunto de valores. A partir da tabela 4 verificou-se quais as densidades que se obtiveram para as diferentes formulações da espuma de poliuretano. Constatou-se que estas apresentam valores muito diferentes. Assim para se poder selecionar quais as espumas a utilizar, para proceder ao estudo com PCMs, teve-se novamente em conta a consistência, estabilidade dimensional e homogeneidade aparente. O primeiro teste efectuado a estas espumas foi a determinação da densidade como consta na tabela 4.

Tabela 4-Densidades das espumas EPU1, EPU5, EPU6 e EPU7.

Formulação	Densidade (kg/m³)
EPU1	260,0
EPU5	102,19
EPU6	86,35
EPU7	91,00

De acordo com estudos publicados a densidade de uma espuma de poliuretano está entre 25-50 (kg/m³).[1, 64] Pela tabela 4, constatou-se que os valores obtidos para a densidade são muito superiores relativamente aos reportados em alguma bibliografia contudo, selecionaram-se os melhores valores tendo como base a consistência, estabilidade dimensional e homogeneidade aparente da espuma.

Verificou-se que a espuma EPU1 tem uma densidade muito elevada devido à sua baixa expansão, o que em termos práticos é desaconselhável visto que a densidade expectável para uma espuma é inferior a 50 (kg/m^3), como foi referido acima. A espuma EPU7 tem uma densidade mais baixa mas observou-se que esfarelava, tendo pouca resistência mecânica, e assim considerou-se que não teria interesse prático fazer estudo de PCMs e CNTs com a mesma.

Os melhores resultados foram obtidos com as espumas EPU5 e EPU6. Para além do estudo da densidade fez-se também um estudo de FTIR para identificar os grupos funcionais presentes em cada uma das formulações e para verificar se existia algum isocianato na espuma podendo desse modo avaliar a extensão da reação.

Espectro das espumas EPU1, EPU5, EPU6 e EPU7

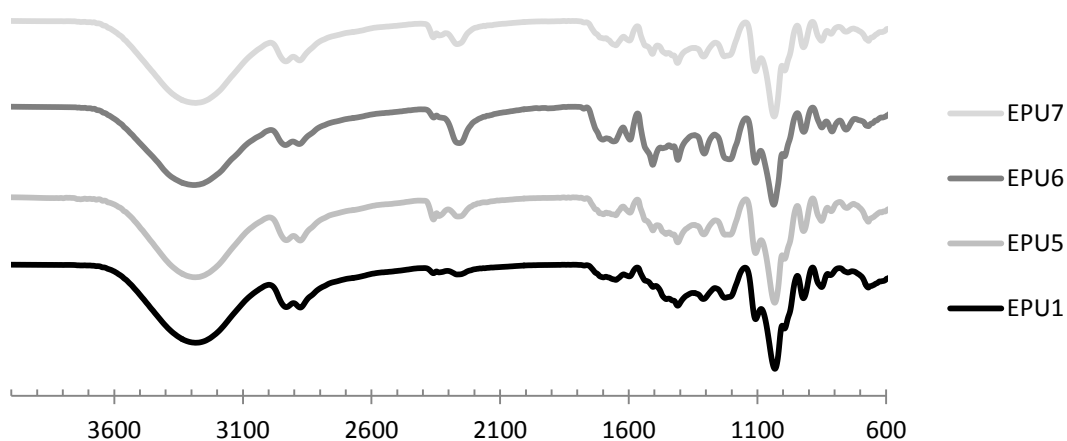


Figura 10-Espectro de FTIR das espumas EPU1, EPU5, EPU6 e EPU7.

Pela análise do espectro de FTIR das espumas de poliuretano (“brancos”), figura 10, observou-se que é possível ver uma banda a aproximadamente 1710 e 1220 cm^{-1} , característica das ligações C=O e C-O do poliuretano. Observou-se, que para todas as espumas, existe uma banda à volta de 2250 cm^{-1} , característica da ligação NCO proveniente do isocianato, indicando que a reação não foi completa.

4.1. Preparação e Caracterização de PUs com PCMs

Com base nos resultados obtidos por infravermelho, densidade e aparência da espuma, seleccionaram-se as espumas EPU5 e EPU6 para fazer o estudo das mesmas com PCMs.

De acordo com um procedimento já publicado verificou-se que as espumas com PCMs que apresentam um desempenho muito satisfatório, são as que têm um rácio de massa de PCM com massa da mistura de PU de 0,71, e os PCMs utilizados com este rácio são o *n*-hexadecano e o *n*-octadecano [8] . Foram utilizadas várias percentagens de PCMs para a preparação das espumas de poliuretano, e o primeiro estudo feito foi o da densidade.

Após alguma pesquisa bibliográfica verificou-se que não se dá ênfase ao estudo da densidade das espumas de poliuretano com PCMs. Como foi referido anteriormente alguns estudos publicados, mostraram que os valores das densidades de espumas de poliuretanos (sem ter quaisquer materiais adicionados), eram muito inferiores aos obtidos [1, 64]. Tendo em conta que foram adicionados PCMs à espuma de poliuretano era expectável que a densidade aumentasse, contudo, e de acordo com as tabelas 5 e 6, isto não se verifica podendo dever-se ao fato de a espuma não ser “homogénea”.

Tabela 5-Densidades da espuma EPU5 com diferentes percentagens de PCMs.

	Densidade (kg/m ³)	Rácio de massa de PCM : massa de PU	% PCM (percentagem relativa à massa total)
EPU5	102,19	-	0
EPU5-4,58PCM	33,87	0,03	4,58
EPU5-6,87PCM	43,23	0,05	6,87
EPU5-11,5PCM	86,11	0,08	11,5
EPU5-22,9PCM	72,65	0,16	22,9

Tabela 6-Densidade da espuma EPU6 com diferentes percentagens de PCMs.

	Densidade (kg/m ³)	Rácio de massa de PCM : massa de PU	%PCM (percentagem relativa à massa total)
EPU6	86,35	-	0
EPU6-3,21PCM	52,59	0,03	3,21

EPU6-4,82PCM	91,33	0,05	4,82
EPU6-8,03PCM	52,72	0,08	8,03
EPU6-16,1PCM	78,84	0,16	16,06

Analisando a tabela 6 constatou-se que apenas para a espuma EPU6-4,82PCM se obteve um valor mais elevado para a densidade comparando com o branco, EPU6. De salientar que as percentagens de PCM apresentadas nas tabelas 5 e 6 são diferentes. Como já foi referido anteriormente, no início da preparação das espumas de poliuretano, as percentagens de PCM foram determinadas segundo a massa de poliol (como se pode verificar pelas tabelas em anexo C). Como as análises obtidas nomeadamente DSC e TGA são feitas à amostra da espuma, refizeram-se os cálculos segundo a massa total da espuma de poliuretano (anexo C). As diferenças dos valores das percentagens de PCM devem-se ao facto de a massa da espuma EPU5 ser mais pequena do que a espuma EPU6 pois a diferença entre estas espumas está na quantidade de tensioativo adicionado, sendo superior na espuma EPU6.

Com o intuito de avaliar o efeito da incorporação dos PCMs nas espumas de PU recorreu-se à análise por DSC. Durante a análise por DSC, as amostras foram aquecidas num intervalo de temperaturas entre -40 e 80°C a 10°C/min. Nas figuras 11 e 12 apresentam-se os traços de DSC para o PCM e para espuma EPU5-4,58PCM, respectivamente. Como referido em 3.3.1, foram feitos dois ensaios para o PCM, um com a cápsula fechada e outro com a cápsula perfurada para se verificar se haviam diferenças significativas tanto nos valores de entalpia de fusão como na temperatura de fusão. Os resultados obtidos para o PCM com a cápsula perfurada são apresentados na tabela 7.

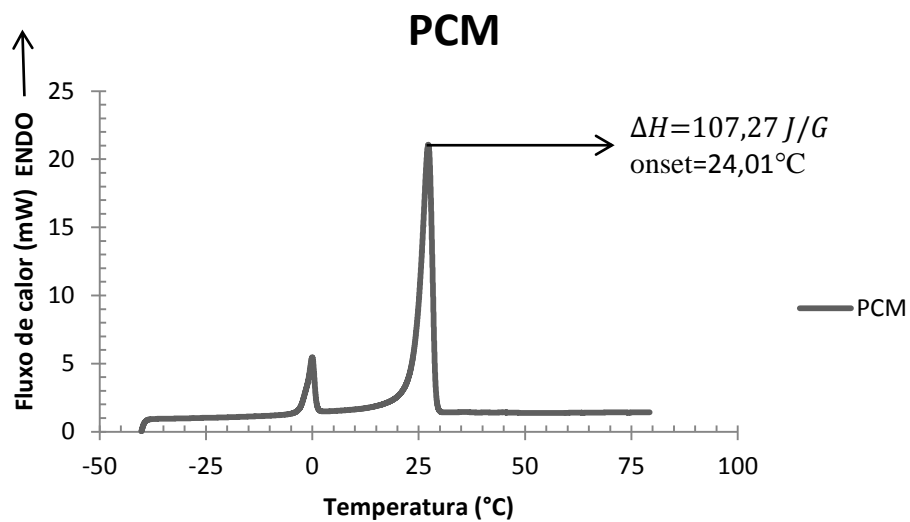


Figura 11-Traço de DSC do PCM.

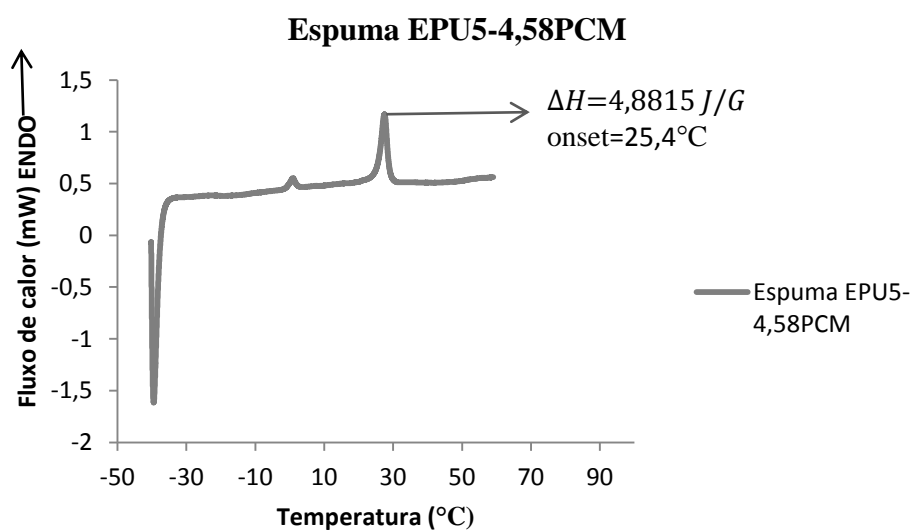


Figura 12-Traço de DSC da espuma de poliuretano, EPU5 com 4,58% de PCM.

As tabelas 7 e 8 são relativas às entalpias e temperaturas de fusão das restantes espumas com diferentes percentagens de PCMs, obtidas por DSC. O teor de PCM (x_{PCM}),

apresentado na tabela, é obtido com base nos valores das entalpias de fusão da espuma de poliuretano e do PCM dados pela análise por DSC. Os cálculos do teor de PCM são apresentados no anexo A.1.

Tabela 7-Entalpia, temperatura de fusão e teor de PCM para as espumas EPU5-4,58PCM, EPU5-6,87PCM, EPU5-11,5PCM e EPU6-22,9PCM, e entalpia e temperatura de fusão do PCM utilizando uma cápsula perfurada.

	$\Delta H_{\text{fusão}} \text{ (J/g)}$	$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$	$x_{\text{PCM}} (\%)$
PCM (cápsula perfurada)	107,36	24,2	-
EPU5-4,58PCM	4,8815	25,4	4,55
EPU5-6,87PCM	6,1621	25,3	5,74
EPU5-11,5PCM	7,3925	25,2	6,89
EPU5-22,9PCM	14,703	25,2	13,7

Tabela 8-Entalpia, temperatura de fusão e teor de PCM para as espumas EPU6-3,21PCM, EPU6-4,82PCM, EPU6-8,03PCM e EPU6-16,1PCM.

	$\Delta H_{\text{fusão}} \text{ (J/g)}$	$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$	$x_{\text{PCM}} (\%)$
EPU6-3,21PCM	3,8571	25,2	3,59
EPU6-4,82PCM	4,3129	25,5	4,02
EPU6-8,03PCM	6,4847	25,2	6,04
EPU6-16,1PCM	15,153	25,0	14,1

Comparando com a espuma com 4,58% de PCM, observou-se que há um aumento significativo da entalpia de fusão à medida que se aumenta a percentagem de PCM como seria de esperar. A temperatura de fusão do PCM é, fazendo uma média entre a temperatura para o PCM obtida com cápsula fechada e para o PCM com cápsula perfurada, de 24,08°C (média). Constatou-se que as temperaturas de fusão obtidas para as espumas não tiveram uma variação significativa quando comparadas com a temperatura de fusão do PCM. Os valores obtidos por DSC para o teor de PCM são quase próximos aos valores obtidos pela massa total da espuma, havendo alguma divergência nas espumas de poliuretano com maior percentagem de PCM. Estes resultados mostram que os PCMs podem ser incorporados na espuma de poliuretano.

Fez-se um estudo de espectroscopia de infravermelho das espumas de poliuretano, EPU5 e EPU6, com 4,82 e 8,03% de PCM. Analisando, as figuras 13, 14 é possível observar, bandas a aproximadamente 1710 e 1220 cm^{-1} , características das ligações

C=O e C-O do poliuretano. Os espectros das espumas EPU6-4,82PCM e EPU6-8,03PCM, figuras 14 e 15 estão separados pois, um foi feito utilizando o espectrofotômetro FTIR-ATR Perkin Elmer e o outro, o espectrofotômetro FTIR-ATR Bruker Tensor 27 apesar de se utilizarem as mesmas condições do primeiro.

Espectros das espumas EPU5-6,87PCM e EPU5-11,5PCM

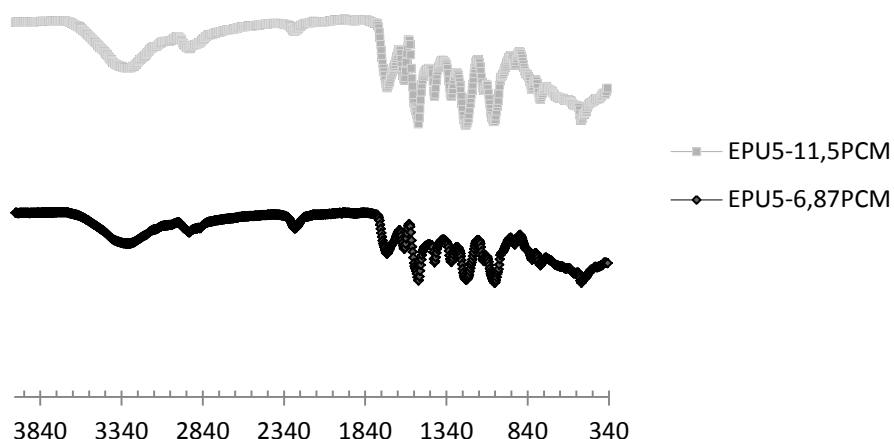


Figura 13-Espectro de FTIR das espumas EPU5-6,87PCM e EPU5-11,5PCM.

Espectro da espuma EPU6-4,82PCM

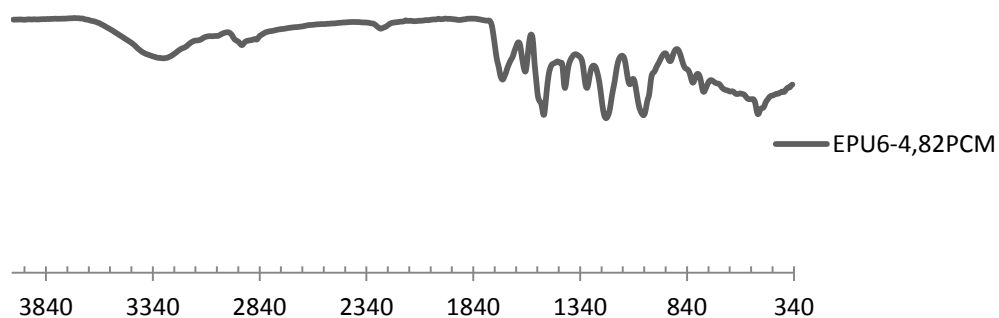


Figura 14- Espectro de FTIR da espuma EPU6-4,82PCM.

Analisando a figura 15, consta-se que o perfil do espectro da espuma contendo 8,03% de PCM é ligeiramente diferente dos perfis apresentados nas figuras 13 e 14. Contudo, verificou-se, em todos os espectros, que por volta dos 2250 cm⁻¹ existe uma banda correspondente à ligação NCO proveniente do isocianato, indicando que a reação não

foi completa em nenhuma das espumas. Observou-se, na figura 15, bandas a aproximadamente 1710 e 1220 cm^{-1} , características das ligações C=O e C-O do poliuretano. De facto, de acordo com o estudo publicado por Sarier et al. [8], verificou-se que nos espectros de FTIR a reação não foi completa devido à existência de uma banda característica da ligação NCO proveniente do isocianato.

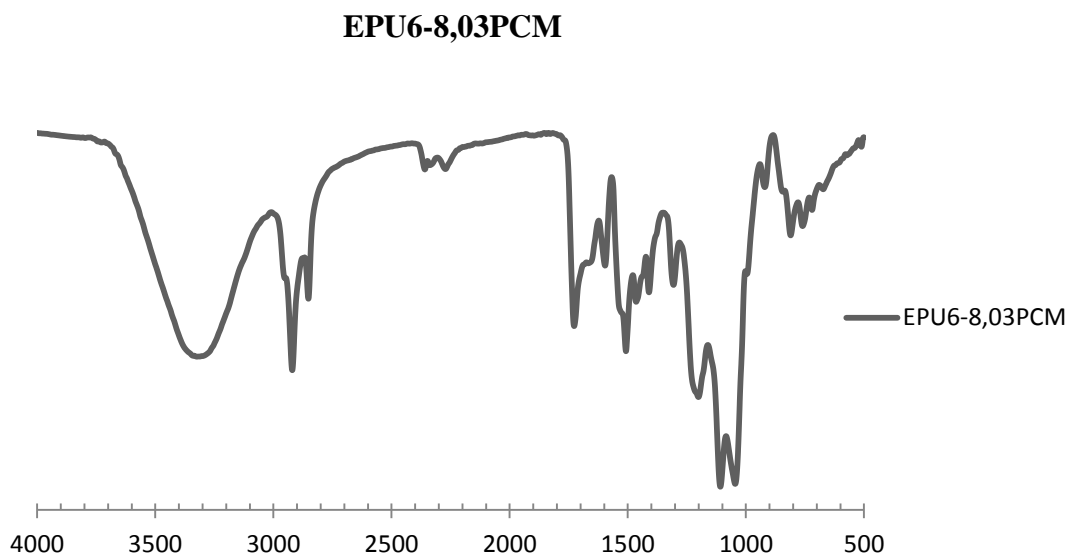


Figura 15-Espectro de FTIR da espuma EPU6-8,03PCM.

Para além das análises por espectroscopia de infravermelho e da determinação da densidade, uma outra análise determinante neste trabalho era a medição da condutividade térmica das espumas de poliuretano para se compreender o modo como as espumas se comportam a nível térmico, para isso foi necessário fazer um estudo da mesma em diferentes pontos da espuma, como exemplifica a figura 16. De realçar que Hakim et al. [1] fizeram um estudo para espumas de poliuretano sem adição de qualquer tipo de material relacionando a condutividade térmica com a densidade e constatou-se que havia uma relação entre ambos ou seja, à medida que aumentava a condutividade térmica diminuía a densidade e, os valores típicos da condutividade obtidos para este estudo variavam entre 0,025 e 0,035 (W/(m.K)).

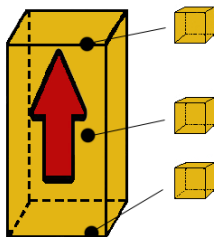


Figura 16-Esquema que exemplificativo o sentido da expansão da espuma e os diferentes pontos de análise da mesma.

A figura 16, é um esquema exemplificativo do sentido da expansão da espuma. A seta indica o sentido da expansão, e os pontos identificam os vários locais de onde se prepararam as amostras. Como foi necessário determinar a densidade das espumas, foram cortados cubos de aproximadamente 1 cm^3 como se pode ver na figura.

As tabelas 9 e 10 apresentam os diferentes valores obtidos para a condutividade térmica das espumas de poliuretano EPU5 e EPU6, os “brancos”, e para as espumas com as diferentes percentagens de PCM, 6,87% e 11,5% para a EPU5 e 4,82% e 8,03 % para EPU6. Analisando ambas as tabelas constata-se que a variação dos valores da condutividade térmica é pouco significativa como seria de esperar contudo, esta variação só poderia ser significativa se houvesse alterações na estrutura da célula nomeadamente na abertura das células, e espessura da parede, já que a presença de PCMs não tem qualquer efeito direto sobre a condutividade térmica. Contudo, segundo Tan et al. a abertura ou fecho da célula é um factor importante, pois quanto mais aberta a célula maior é a convecção e mais ar entra na espuma e consequentemente, a condutividade térmica será maior. [64] Então, para se estudar a estrutura das células e a forma como os PCMs se distribuem ao longo da espuma de poliuretano recorreu-se à análise por microscopia electrónica de varrimento, SEM. Tan et al. registaram que para espumas rígidas de poliuretanos conseguiu-se ver a célula fechada independentemente do polioliol que é adicionado. [64] Apesar de a abertura ou fecho das células ser um factor importante, no caso das espumas estudadas, como analisado acima, não se conseguiu identificar se as células estavam ou não fechadas.

Tabela 9-Conductividade térmica da espuma EPU5 com diferentes percentagens de PCMs.

	Local	k (W/(m·K))	Densidade (kg/m ³)
EPU5	Topo	0,043	102,19
	Meio	0,040	
	Base	0,040	
EPU5-6,87PCM	Topo	0,041	43,23
	Meio	0,040	
	Base	0,041	
EPU5-11,5PCM	Topo	0,046	86,11
	Meio	0,055	
	Base	0,052	

Tabela 10-Conductividade térmica da espuma EPU6 com diferentes percentagens de PCMs.

	Local	k (W/(m·K))	Densidade (kg/m ³)
EPU6	Topo	0,046	86,35
	Meio	0,040	
	Base	0,041	
EPU6-4,82PCM	Topo	0,044	91,33
	Meio	0,044	
	Base	0,045	
EPU6-8,03PCM	Topo	0,041	52,72
	Meio	0,041	
	Base	0,047	

A figura 17, representa a imagem de SEM da espuma EPU5 verificando-se que não se consegue identificar se as células estão abertas ou fechadas.

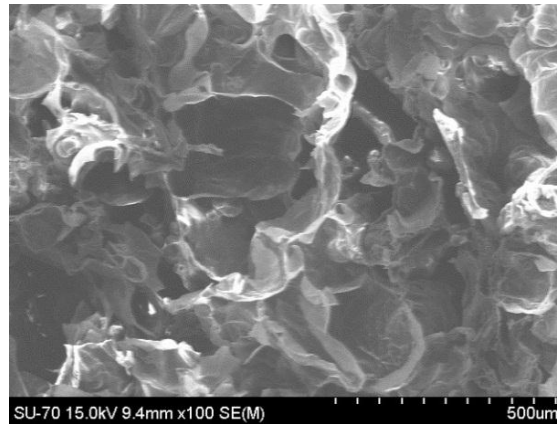


Figura 17-Espuma EPU5, x100.

A figura 18 A e C são relativas às espumas de poliuretano EPU5-6,87PCM e EPU5-11,5PCM com 6,87 e 11,5% de PCM, respectivamente. As células das espumas formam uma estrutura de colmeia mas não se consegue identificar se as células estão fechadas ou abertas. Verifica-se também que os PCMs não estão bem distribuídos ao longo da espuma, figura 18 B e D, havendo aglomeração dos mesmos.

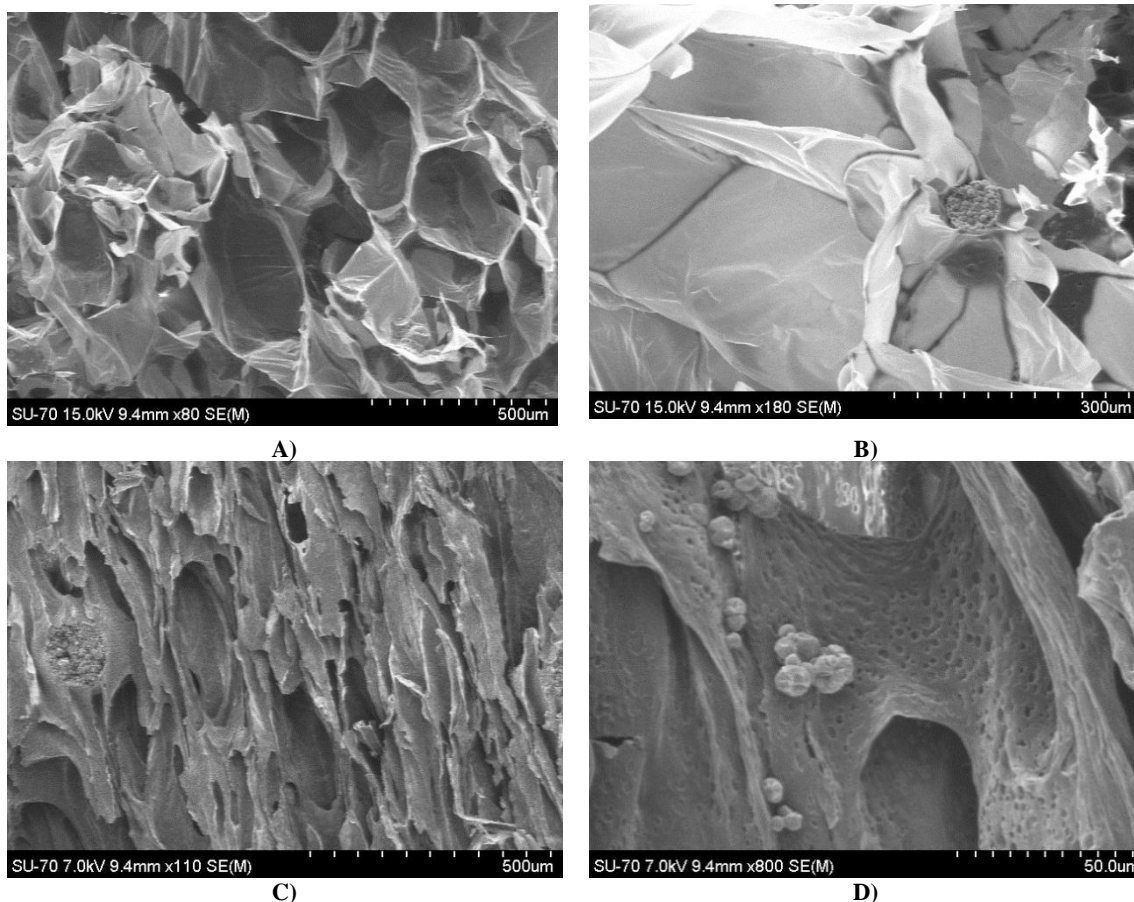


Figura 18 - Imagens de SEM. A) Espuma EPU5-6,87PCM, espuma de poliuretano com 6,87% de PCM, x80. B) Detalhe da espuma EPU5-6,87PCM, x180. C) Espuma EPU5-11,5PCM, espuma de poliuretano com 11,5 % de PCM, x110. D) Detalhe da espuma EPU5-11,5PCM, x800.

A figura 19, representa a espuma EPU6 e verifica-se que a estrutura aparenta ser melhor comparativamente à espuma EPU5.

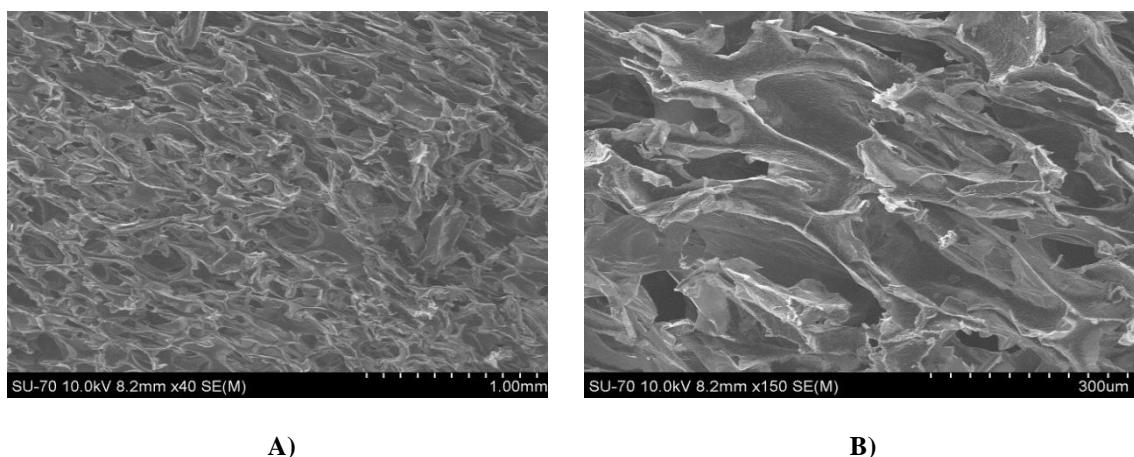


Figura 19-Imagens de SEM. A) Espuma EPU6, x40. B) Espuma EPU6, x150.

A figura 20 A e B representam imagens de SEM da espuma de poliuretano EPU6-4,82PCM e EPU6-8,03PCM, respectivamente. Comparando com a figura 18 A e C verifica-se que as espumas EPU6-4,82PCM e EPU6-8,03PCM, apresentam uma

estrutura mais definida e a figura 20 B e D mostram que os PCMs estão melhor distribuídos. Pode-se constatar que com a espuma de poliuretano EPU6 obtêm-se resultados um pouco mais consistentes, pois tanto o “branco” como a espuma com 4,82% de PCMs verifica-se que as estruturas são as melhores.

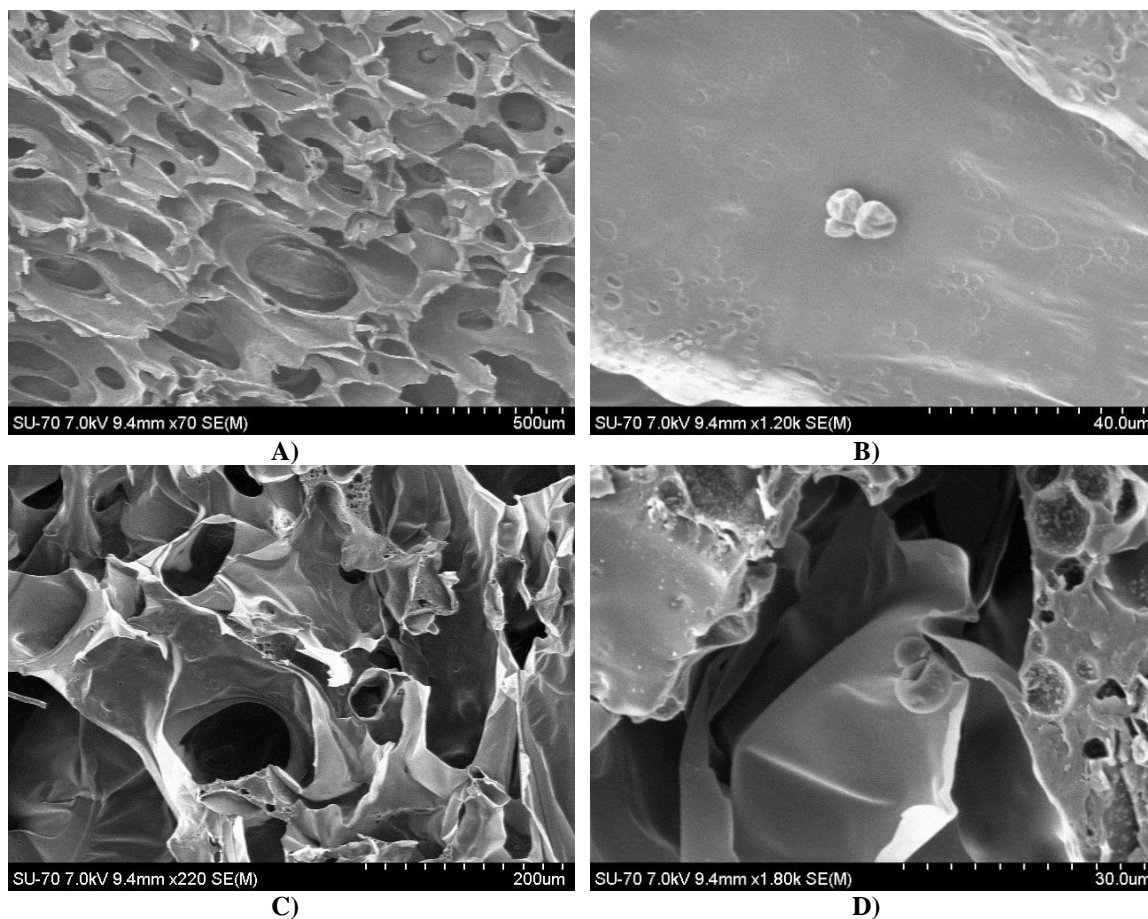


Figura 20 - Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM, espuma de poliuretano com 4,82% de PCM, x70. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM, x1200. C) Espuma EPU6-8,03PCM, espuma de poliuretano com 8,03% de PCM, x220. D) Detalhe da espuma EPU6-8,03PCM, x1800.

Com base nos resultados obtidos anteriormente, escolheu-se, entre as espumas EPU5 e EPU6, a espuma EPU6 para fazer os restantes estudos pretendidos pois em termos de densidade e estabilidade dimensional considerou-se ser a melhor entre ambas.

No sentido de avaliar o efeito dos PCMs sobre a estabilidade térmica das espumas de poliuretano, a amostra EPU6-4,82PCM foi analisada por TGA. As figuras 21, 22 e 23 representam o traço de TGA e a respectiva derivada do PCM, da espuma EPU6 e da espuma EPU6-4,82PCM, respectivamente. Observou-se que a temperatura de degradação máxima do PCM é de 220°C. [46]

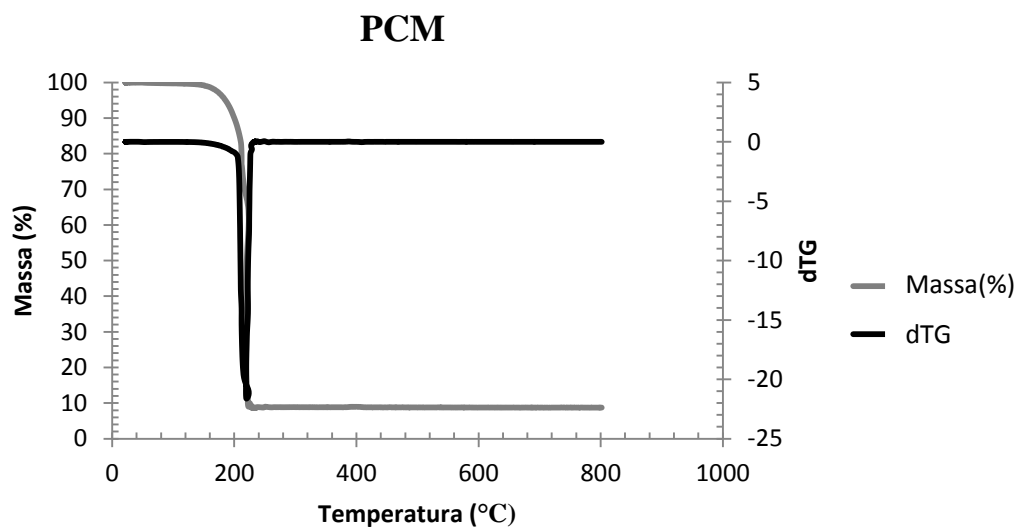


Figura 21-Termograma do PCM.

Para além de ter sido necessário fazer a análise termogravimétrica ao PCM no sentido de se conhecer qual a temperatura máxima de degradação deste material, foi também necessário fazer a mesma análise para a espuma sem qualquer tipo de aditivo, EPU6. Analisando a figura 22, observou-se que a espuma tem quatro estágios de degradação térmica (como assinalado na figura com os círculos a vermelho). No primeiro estágio de degradação térmica, verificou-se que a espuma perdeu cerca de 8% de massa, esta perda pode ser devida a água que ficou retida na expansão, sendo a temperatura de degradação máxima de 50°C. No segundo estágio, considerou-se que foi o início de degradação térmica da espuma sendo a sua temperatura de degradação térmica máxima de 178°C perdendo cerca de 23% de massa. Os restantes estágios são relativos às degradações térmicas dos segmentos rígidos da espuma de poliuretano.[46]

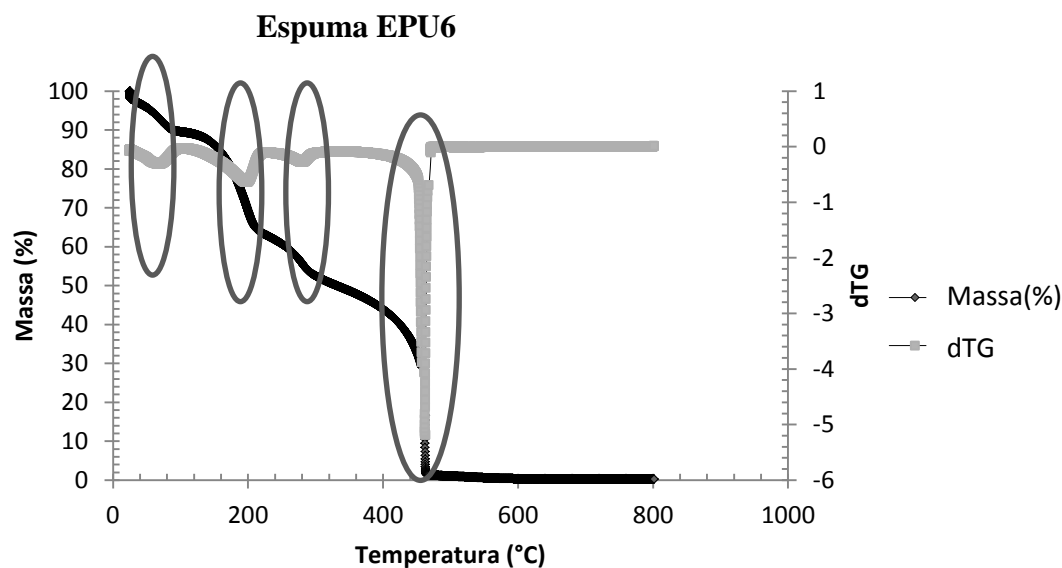


Figura 22-Termograma da espuma EPU6.

No caso da espuma com PCM, figura 23, observou-se que existem quatro estágios de degradação térmica como assinalado na figura. No primeiro estágio de degradação térmica, verificou-se que há uma perda de massa à volta de 7% com temperatura de degradação máxima de 63°C, esta perda pode ser devida à água que ficou retida na expansão como já foi mencionado no caso do branco. No segundo estágio de degradação térmica considerou-se que foi o início de degradação da espuma de poliuretano com uma perda de massa de cerca de 22,49% e a sua temperatura de degradação térmica máxima é de 179,8 °C. O terceiro estágio corresponde à degradação térmica do PCM verificando-se uma perda de massa de cerca de 40% e temperatura de degradação térmica máxima de 230°C, aproximadamente. O último estágio corresponde à dos segmentos rígidos da espuma. Constatou-se assim que houve uma melhoria da espuma de poliuretano tendo PCMs incorporados quando comparada com a espuma sem aditivos, tanto na temperatura de degradação térmica como na perda de massa. [46]

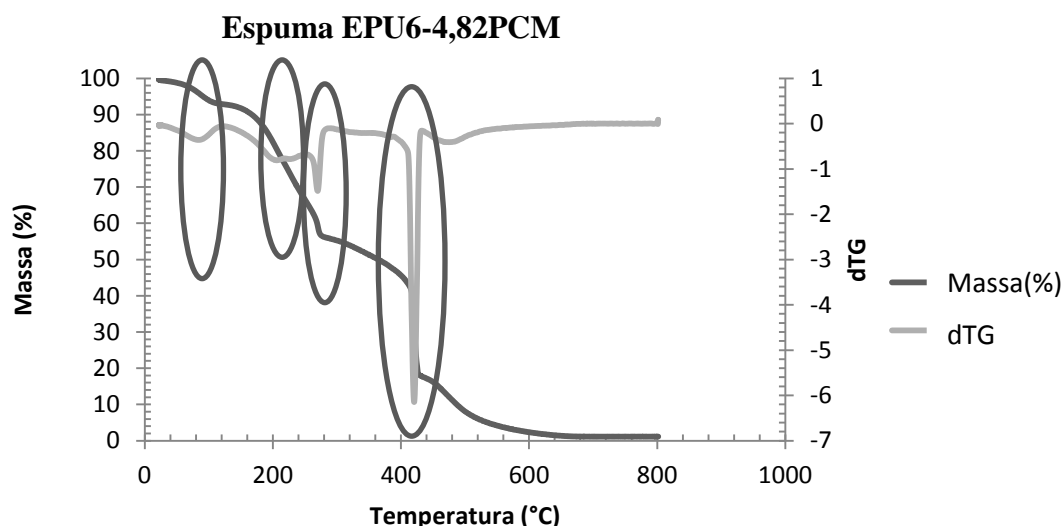


Figura 23-Termograma da espuma EPU6-4,82PCM.

4.2. Preparação e Caracterização de PUs com CNTs

Um dos outros objectivos pretendidos para esta dissertação era o estudo da espuma de poliuretano com nanotubos de carbono devido às suas características únicas. Pretendeu-se assim verificar se ocorrem alterações nas propriedades da espuma ao se adicionar CNTs, principalmente a nível da condutividade térmica. Como foi mencionado anteriormente, os CNTs têm elevada condutividade térmica que os torna excelentes candidatos para o desenvolvimento de compósitos condutores.

Antes de desenvolver uma espuma que tenha PCMs e CNTs, fez-se o estudo com várias percentagens de CNTs para posteriormente se seleccionar uma para se produzir então a espuma acima referida. Como já foi referido, existem dois tipos de CNTs: os SWCNTs e os MWCNTs. Os utilizados para este caso de estudo são os MWCNTs com razão de aspecto média (razão entre comprimento e diâmetro do nanotubo) de 300, e no anexo A.2 são apresentados cálculos para determinar este valor.

Inicialmente, fez-se uma análise por espectroscopia de infravermelho e pelo espectro de FTIR, figuras 23 e 24, verificou-se que para todas as espumas de poliuretano com diferentes percentagens de MWCNT, existe uma banda à volta de 2250 cm^{-1} , característica de ligações NCO provenientes do isocianato, constatando-se que a reação não foi completa. De facto, de acordo com o estudo publicado por Bernal et al. em que se estudou a preparação de nanocompósitos à base de poliuretanos flexíveis [65], as nanopartículas de carbono influenciam a cinética de reação tendo-se verificado que para

os diferentes tipos de espuma de poliuretano a extensão da reação diminuiu logo não se consumiu todo o isocianato. A diminuição da cinética de reação foi por isso atribuída à diminuição da mobilidade do sistema resultante da presença das nanopartículas.

Espuma de poliuretano com CNTs

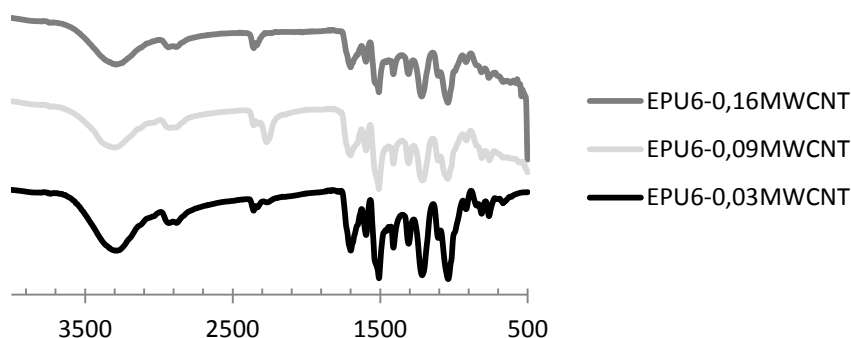


Figura 24-Espectro de FTIR da espuma de poliuretano com 0,03, 0,09 e 0,16% de CNTs.

Espuma de poliuretano com CNTs

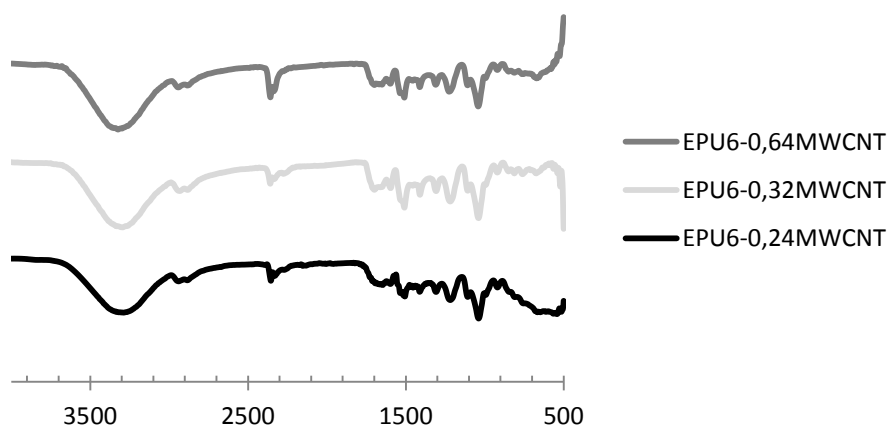


Figura 25-Espectro de FTIR da espuma de poliuretano com 0,241, 0,321, 0,643% de CNTs.

Para além de avaliar a extensão da reação por FTIR, estudou-se a densidade e a condutividade térmica das várias espumas para determinar a percentagem de CNTs a seleccionar para posteriormente se proceder ao estudo da espuma de poliuretano com PCMs e CNTs. A tabela 11 mostra os valores de densidades e condutividade térmica obtidas ao longo da expansão e em diferentes pontos das várias espumas preparadas como exemplifica a figura 16. Verificou-se que a densidade diminui relativamente à

espuma EPU6 contudo este resultado não era previsível já que por um lado a adição de cargas a uma espuma poderá estar associado a um aumento de massa/unidade de volume, porém tudo depende da natureza da carga: densidade e propriedades de superfície já que estes podem influenciar a cinética da reação e/ou expansão. Tal como referido anteriormente, os CNTs influenciam a cinética de reação reduzindo a extensão da reação que por sua vez afectará a sua expansão e consequentemente a densidade. [65]

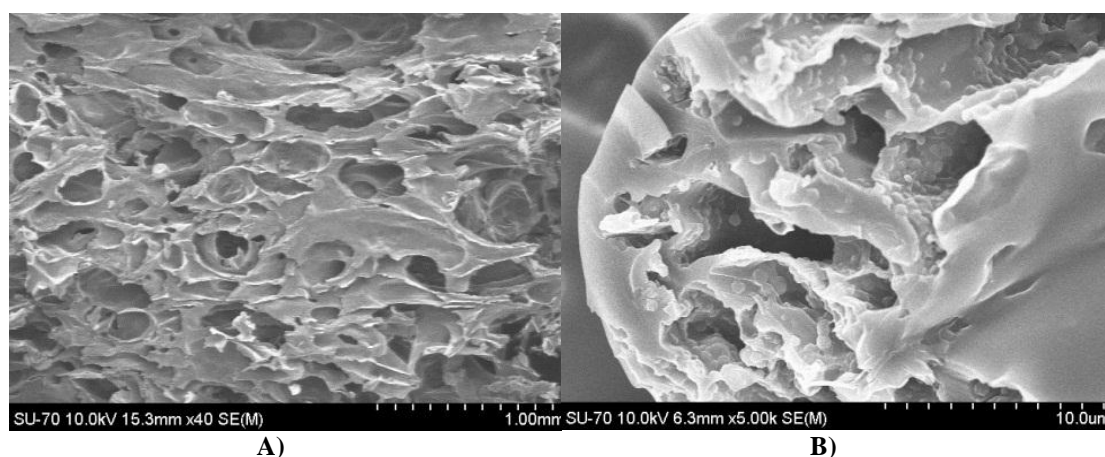
Pela análise dos valores apresentados na tabela 11, constata-se que não existem alterações significativas na condutividade térmica para concentrações de CNTs a 0,32%. Observa-se no entanto um aumento de cerca de 20% na condutividade para uma concentração de CNTs de 0,64% de CNTs indicando que só para esta concentração se observa uma percolação dos CNTs com efeito sobre a condutividade. Isto sugere que seria necessário utilizar uma percentagem maior de CNTs para que houvesse alterações ainda mais significativas da condutividade.

Tabela 11-Densidade da espuma de poliuretano com diferentes percentagens de CNTs.

	Local	K (W/(m·K))	Densidade (Kg/m ³)	% MWCNT percentagem relativa à massa total)
EPU6	Topo	0,046	86,35	0
	Meio	0,040		
	Base	0,041		
EPU6-0,03MWCNT	Topo	0,036	64,11	0,03

	Meio	0,038		
	Base	0,038		
	Topo	0,043		
EPU6-0,09MWCNT	Meio	0,039	62,58	0,09
	Base	0,038		
	Topo	0,045		
EPU6-0,16MWCNT	Meio	0,041	61,49	0,16
	Base	0,042		
	Topo	0,041		
EPU6-0,24MWCNT	Meio	0,043	50,73	0,24
	Base	0,045		
	Topo	0,044		
EPU6-0,32MWCNT	Meio	0,040	67,13	0,32
	Base	0,047		
	Topo	0,050		
EPU6-0,64MWCNT	Meio	0,049	59,81	0,64
	Base	0,047		

As figuras 26, 27, e 28 representam as imagens de SEM da espuma EPU6 com várias percentagens de CNTs. São apenas apresentadas algumas imagens, estando no anexo B as restantes imagens, pois não se conseguiu identificar com clareza como é a estrutura da espuma nomeadamente, se as células estão abertas ou fechadas nem mesmo a espessura. Além disso não se conseguiu identificar a presença dos CNTs. Vêem-se apenas pontos e este facto deveu-se a não se ter tido em conta o sentido de expansão da espuma quando foram preparadas as amostras, daí a dificuldade na análise das imagens de SEM. Todavia, conseguiu-se observar que a estrutura da espuma varia consoante a percentagem de CNTs adicionados.



A)

B)

Figura 26- Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-0,032MWCNT, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-0,032MWCNT, x5000.

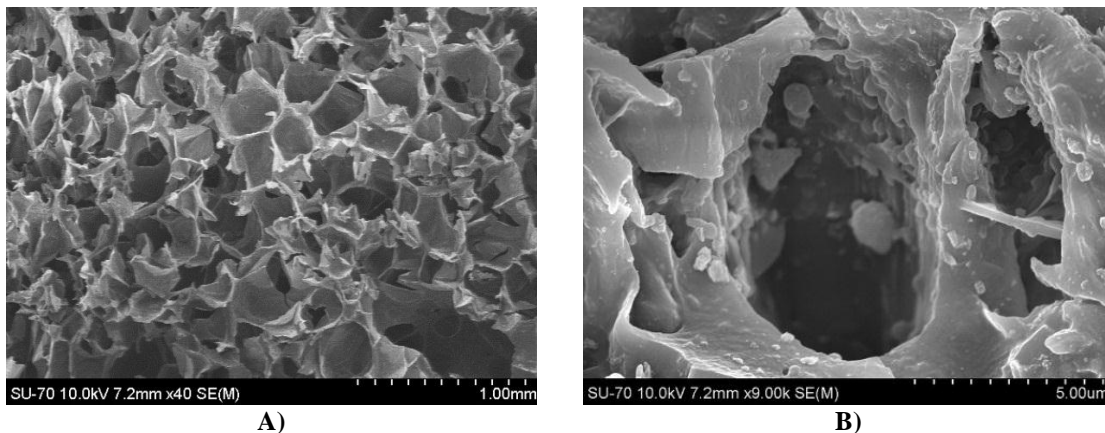


Figura 27-Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-0,32MWCNT, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-0,32MWCNT, x9000.

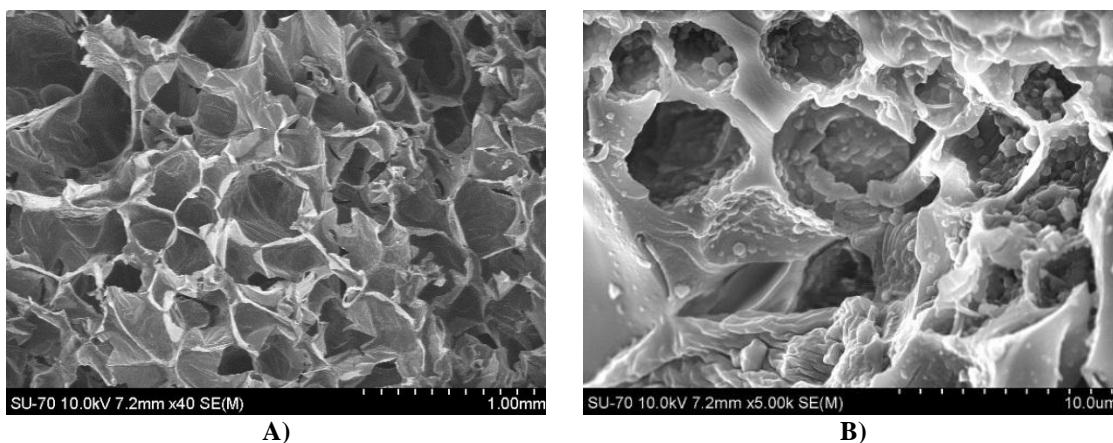


Figura 28- Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-0,64MWCNT, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-0,64MWCNT, x9000.

Nos detalhes das figuras 26, 27, e 28, consegue-se identificar que existem aglomerados de CNTs. Com 0,32% de CNTs, figura 27, constata-se que estrutura da espuma se torna um pouco mais regular e as células ficam um pouco mais definidas. Uma vez que estas amostras foram recolhidas apenas do topo das espumas, sem ter em conta o sentido da expansão da espuma, é natural que não se consiga obter grande informação relativa à distribuição e orientação dos CNTs. Porém, numa fase posterior, tal como será discutido em 4.3 este aspecto foi considerado (ver figura 32 A e C).

De acordo com a literatura geralmente utiliza-se 1%wt de CNTs[61] e como originalmente as percentagens dos aditivos foram consideradas relativamente à massa

de polioliol, selecionou-se a espuma EPU6-0,32MWCNT, para prosseguir o estudo de preparação de espumas de poliuretano com CNTs e PCMs, já que relativamente ao polioliol a percentagem de CNTs é realmente 1% wt e em termos densidade e estabilidade dimensional era a melhor.

No sentido de avaliar o efeito dos CNTs sobre a estabilidade térmica das espumas de poliuretano, a amostra EPU6-0,32MWCNT foi analisada por TGA. A figura 29 representa o termograma e respectiva derivada obtidos para os CNTs. Verificou-se que a temperatura de degradação máxima do CNT é cerca de 570-580°C. [46]

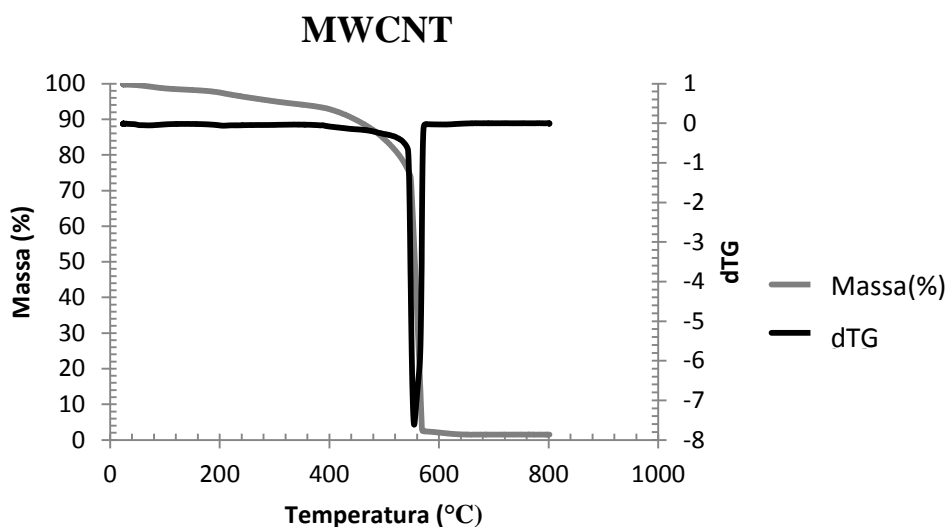


Figura 29-Termograma de MWCNT.

Para além do estudo da degradação térmica dos CNTs, realizou-se também a análise termogravimétrica à espuma com CNTs, figura 30. Constatou-se que a espuma apresenta quatro estágios de degradação térmica. Verificou-se que, no primeiro estágio, a temperatura de degradação máxima é de 53°C, perdendo cerca de 6% de massa podendo ser devido à água que fica retida na expansão da espuma de poliuretano. O segundo estágio, representa o início da degradação da espuma sendo a temperatura de degradação térmica máxima neste estágio de 184,2°C perdendo cerca de 22,2% de massa. O terceiro estágio corresponde à degradação térmica de segmentos rígidos da espuma de poliuretano. O último estágio é relativo à degradação térmica dos CNTs com uma perda de massa de cerca de 40% e com temperatura de degradação térmica máxima de 580°C aproximadamente. Comparando com os valores obtidos anteriormente para a espuma EPU6, constata-se que há melhorias tanto na temperatura de degradação térmica

como na perda de massa confirmando-se que a presença de CNTs confere estabilidade térmica à espuma de poliuretano. [46]

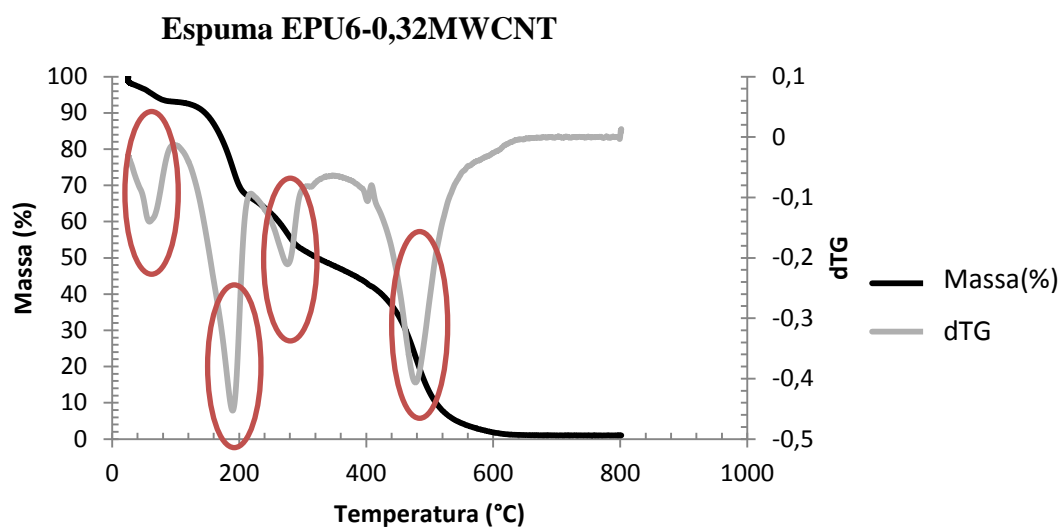


Figura 30-Termograma da espuma EPU6-0,32MWCNT.

4.3. Preparação e Caraterização de PUs com PCMs e CNTs

O último objectivo desta dissertação e o que realmente se pretendia, era desenvolver uma espuma em que tivesse incorporado PCMs e CNTs, para avaliar o seu desempenho térmico e tirar o melhor partido dos PCMs utilizando os CNTs. Como seria de esperar os PCMs não provocam qualquer alteração ao nível da condutividade térmica da espuma contudo os CNTs deverão alterar a condutividade térmica da mesma.

Após a análise realizada em 4.1 e 4.2, concluiu-se que, para prosseguir com o estudo de PCMs e CNTs, as espumas EPU6-4,82PCM e EPU6-0,32MWCNT seriam as melhores para prosseguir com o estudo pretendido. Como já foi mencionado em 4.2 a escolha de 0,32%wt de CNTs, para prosseguir com o estudo da espuma de poliuretano com PCMs e CNTs, prende-se com o facto de em termos de valor de densidade e estabilidade dimensional ser a melhor entre as várias estudadas e relativamente ao polioliol a percentagem de CNTs é realmente 1%wt, e de acordo com a bibliografia as percentagens típicas de CNTs utilizadas são de 1%wt.

Analisando o espectro de FTIR, figura 31, verificou-se que, à volta de 2250 cm^{-1} existe uma banda característica de ligações NCO proveniente do isocianato relativamente acentuado, indicando que a reacção não foi completa. É ainda possível ver no espectro,

bandas a aproximadamente 1710 e 1220 cm^{-1} , características das ligações C=O e C-O do poliuretano.

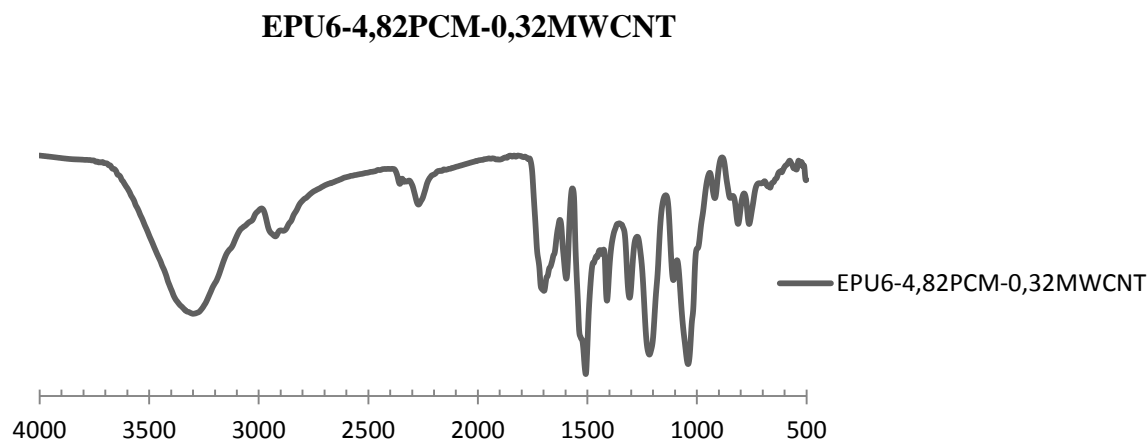


Figura 31-Espectro FTIR da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT.

Como já foi mencionado, a medição da condutividade térmica e da densidade são importantes para o desenvolvimento deste trabalho por isso, a tabela 12 mostra os valores obtidos da espuma com PCMs e CNTs, em diferentes pontos da mesma.

Tabela 12-Condutividade térmica e densidade das espumas EPU6 e EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT.

	Local	k (W/(m·K))	Densidade (Kg/m ³)
EPU6	Topo	0,046	86,35
	Meio	0,040	
	Base	0,041	
EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT	Topo	0,050	92,67
	Meio	0,041	
	Base	0,041	

Analisando a tabela 12, verificou-se que houve um aumento significativo da densidade da espuma com PCMs e CNTs, não havendo qualquer aumento na condutividade térmica relativamente à espuma EPU6. Esta diferença pouco significativa pode ser devida ausência de percolação dos CNTs na concentração utilizada. [3] Por este motivo quando se fazem as medições da condutividade térmica, o local onde se mede a mesma tem um número de pontos de contacto muito reduzido ou não tem nenhum ponto de contacto. No que concerne o efeito dos PCMs é expectável que a condutividade térmica da espuma não se altere significativamente pela sua presença, a não ser que houvesse uma alteração na estrutura da célula.

Para verificar como é a estrutura desta nova espuma e tendo em conta o sentido da expansão da espuma, foram preparadas algumas amostras recolhidas em vários pontos (topo, meio e base) para se fazer a análise por SEM (figuras 36 a 38), repetindo-se a análise, no mesmo sentido e também nos vários pontos, para as espumas EPU6-4,82PCM e EPU6-0,32MWCNT que são apresentadas nas figuras 32 e 33 a 35 respectivamente.

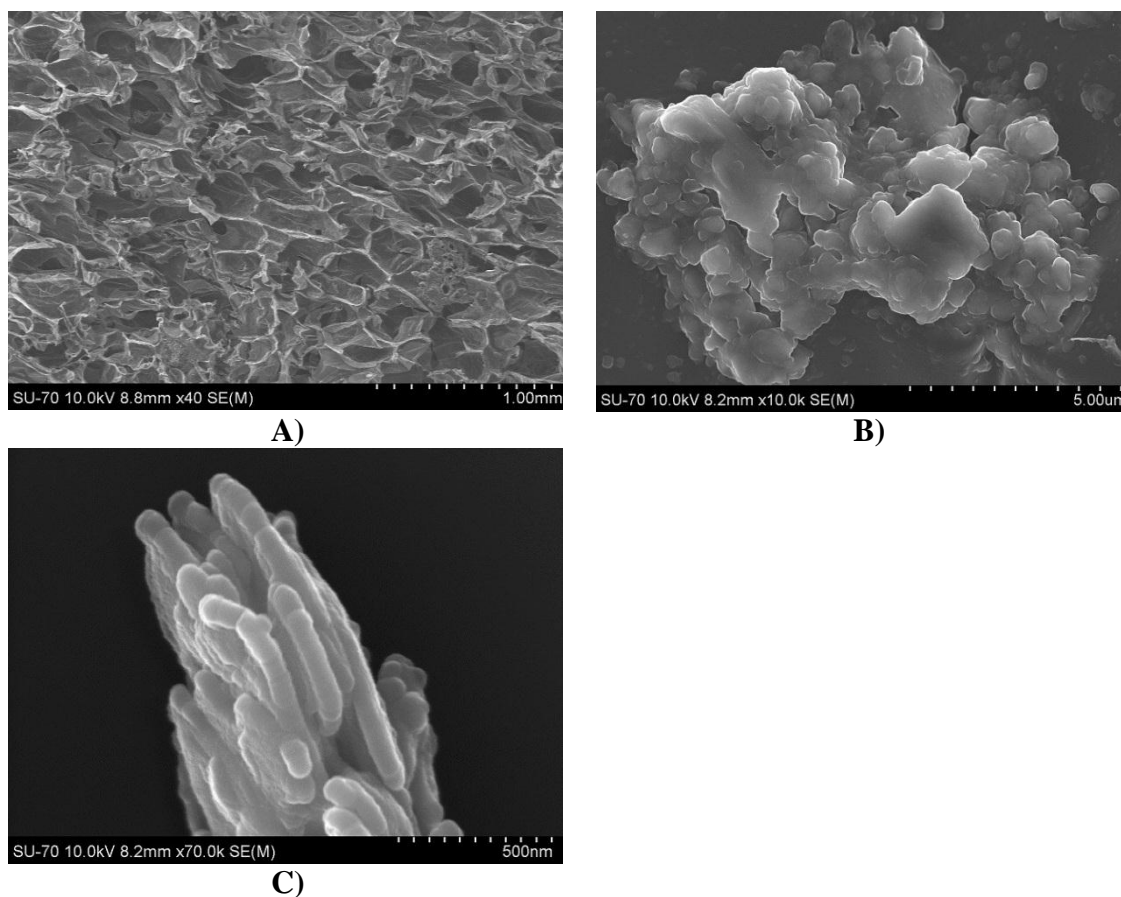
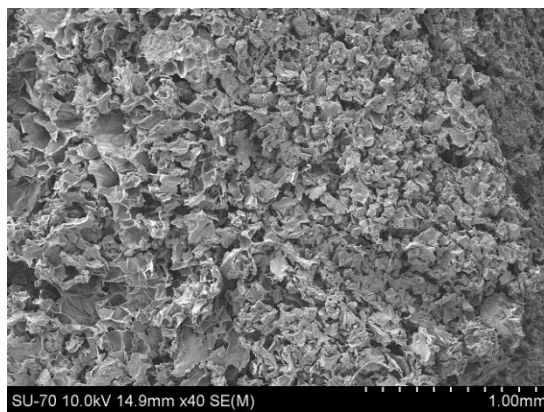
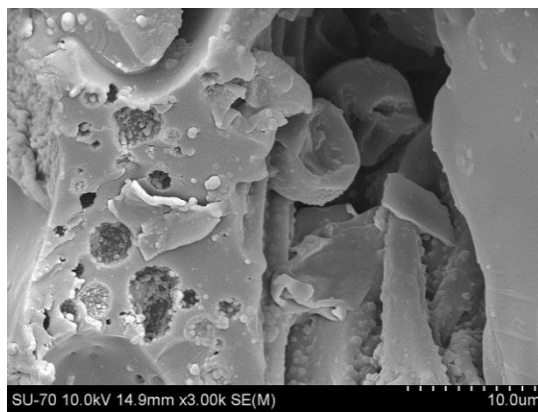


Figura 32-Imagens SEM. A) Espuma EPU6-0,32MWCNT, meio da espuma, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-0,32MWCNT, meio da espuma, x10000. C) Detalhe da espuma EPU6-0,32MWCNT, meio da espuma, x70000.

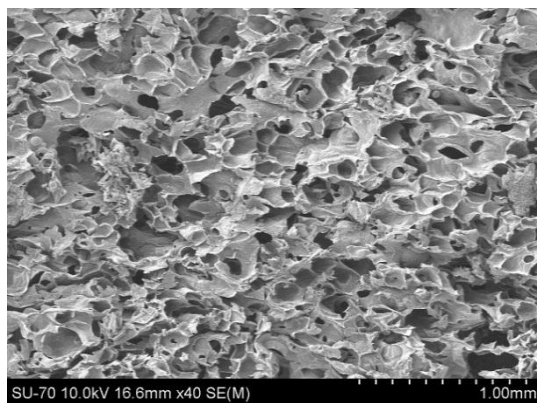


A)

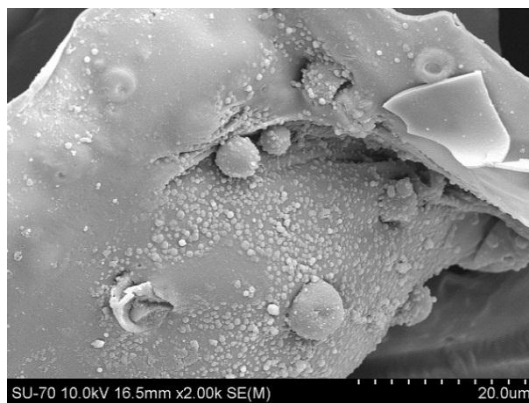


B)

Figura 33-Imagens SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM, topo x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM, x3000.

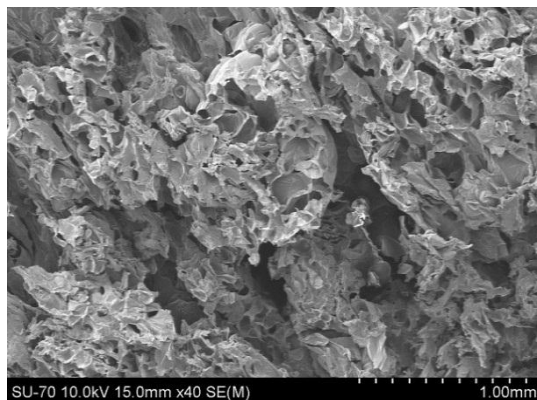


A)

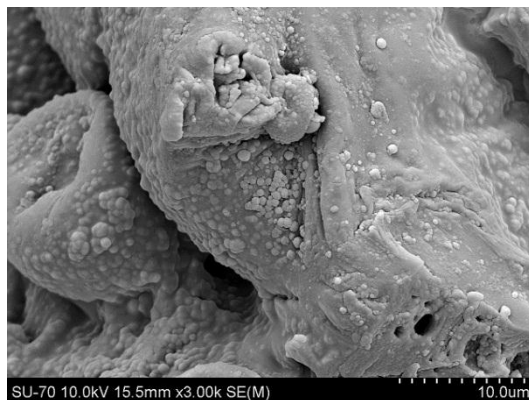


B)

Figura 34-Imagens SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM, meio x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM, x2000.



A)



B)

Figura 35-Imagens SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM, base x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM, x3000.

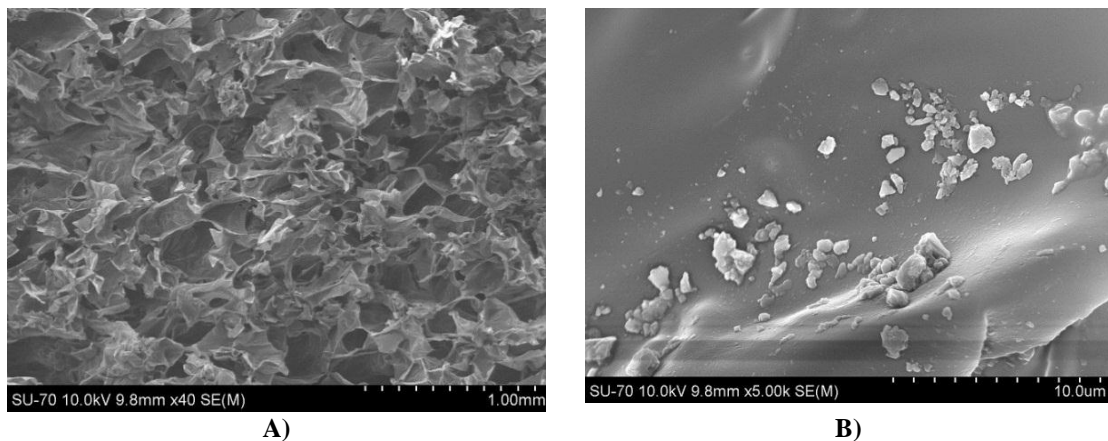


Figura 36-Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT, topo da espuma, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT, topo da espuma, x5000.

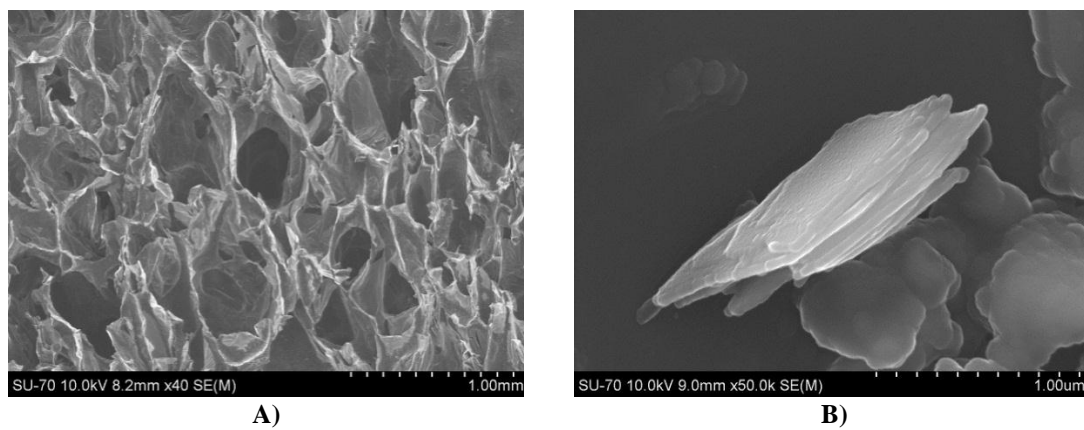


Figura 37-Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT, meio da espuma, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT, meio da espuma, x5000.

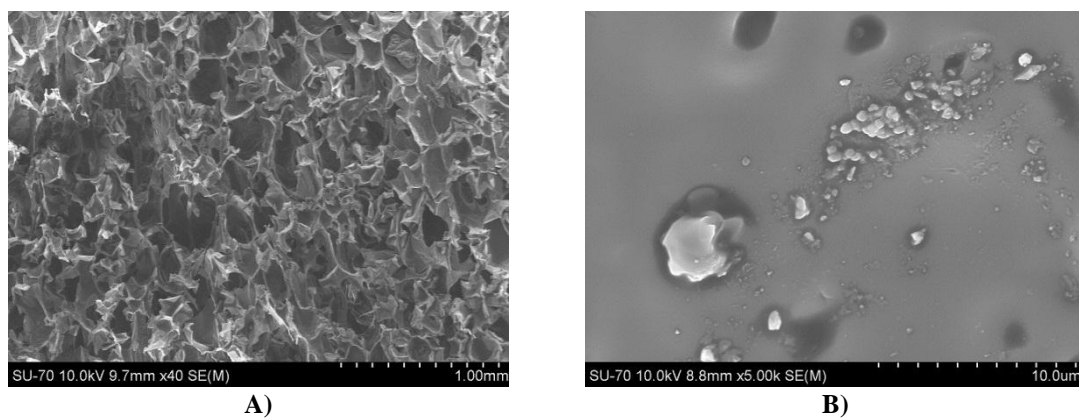


Figura 38-Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT, base da espuma, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT, base da espuma, x5000.

Ao analisar as figuras 32, 36, 37 e 38 constatou-se que mesmo tendo em conta o sentido da expansão, não é possível observar os CNTs em todos os pontos da espuma. De notar que apenas se mostra para a espuma com CNTs, figura 32, o meio da espuma visto que nem no topo, nem na base nem no topo se conseguiam ver CNTs. As figuras 33, 34 e 35 são referentes às espumas que têm apenas PCMs. Conseguiu-se identificar bem a aglomeração de PCMs ao longo da espuma contudo, em termos de estrutura verifica-se que é no meio que se consegue identificar um pouco melhor as células mas não se consegue entender se as células estão abertas ou fechadas e qual a sua espessura. No caso do CNTs e considerando os diferentes pontos da espuma, observa-se que é apenas no meio da espuma que se conseguem identificar possíveis CNTs que estão aglomerados, figuras 32 C) e 37 B). As figuras 36, 37 e 38 são imagens de SEM de diferentes pontos da espuma tanto com CNTs como PCMs. Como referido anteriormente, no meio da espuma consegue-se identificar bem os CNTs, já no topo e na base, figuras 36 B) e 38 B), vêem-se aglomerados não se tendo certeza de qual o material aglomerado. Em termos de estrutura celular, a espuma, que contém CNTs e PCMs, é a que aparenta ser mais regular nomeadamente no meio e na base. As células são mais visíveis e melhor definidas contudo, mais uma vez, não se consegue perceber se as células estão abertas ou fechadas.

A tabela 13 apresenta os valores de entalpia e de temperatura de fusão obtidas para as espumas EPU6-4,82PCM e para a espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT, em diferentes pontos das mesmas. Para a espuma com CNTs e PCMs, verifica-se que a entalpia de fusão vai aumentando nos diferentes pontos da amostra da base para o topo sugerindo uma má distribuição dos PCMs. Para a espuma apenas com PCMs os valores, apesar da variação observada, são consistentes com os apresentados anteriormente e com a expectativa de uma entalpia de fusão com um valor de 4.5 J/g. As temperaturas de fusão obtidas, conforme esperado, não apresentam diferenças significativas relativamente à temperatura de fusão do PCM. Na tabela 13, apresentada abaixo, também se mostram os valores determinados (anexo A.1) para o teor de PCM. Verificou-se que no meio da espuma, o teor de PCM determinado pelos valores das entalpias de fusão obtidas por DSC e o teor de PCM determinado a partir da massa total da espuma de poliuretano é diferente, no caso da espuma que tem apenas PCMs. No caso da espuma com PCMs e CNTs a diferença é muito acentuada, contudo na base da espuma verificou-se que o teor de PCM seria o mais próximo do valor determinado a

partir da massa total da espuma de poliuretano. Como para a análise DSC é utilizada apenas uma amostra muito pequena, estas diferenças poderão indicar que a distribuição dos PCMs ao longo da espuma é heterogénea.

Tabela 13-Entalpia e temperatura de fusão das espumas EPU6-4,82PCM e EPU6-4,82PCM-0,321MWCNT em diferentes pontos.

	Local	ΔH (J/g)	T _{fusão} (°C)	x _{PCM} (%)
EPU6-4,82PCM	Topo	4,9439	24,83	4,61
	Meio	4,1171	25,38	3,84
	Base	4,9007	25,14	4,57
EPU6-4,82PCM-1 0,321MWCNT	Topo	2,8189	24,92	2,63
	Meio	3,5665	25,18	3,32
	Base	4,5985	24,83	4,29

No sentido de avaliar o efeito dos PCMs e dos CNTs sobre a estabilidade térmica das espumas de poliuretano, a amostra EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT foi analisada por TGA. A figura 39 representa o termograma e respectiva derivada para a espuma com PCMs e CNTs. Constatou-se que a espuma tem quatro estágios de degradação térmica, como assinalado na figura. Verificou-se que, no primeiro estágio, a temperatura de degradação máxima é de 42°C perdendo cerca de 10% de massa, esta perda é devida a água que ficou retida na expansão. O segundo estágio, representa o início da degradação da espuma sendo a temperatura de degradação máxima neste estágio de 178,1°C perdendo cerca de 16,2% de massa. O terceiro estágio corresponde à degradação térmica do PCM, perdendo cerca de 17% de massa e a temperatura de degradação térmica máxima é cerca de 230°C. O último estágio é relativo à degradação térmica dos segmentos rígidos da espuma de poliuretano. Comparando com os valores obtidos

anteriormente para a espuma EPU6, constata-se que há melhorias tanto na temperatura de degradação térmica como na perda de massa confirmando-se que a presença de CNTs confere estabilidade térmica à espuma de poliuretano. [46]

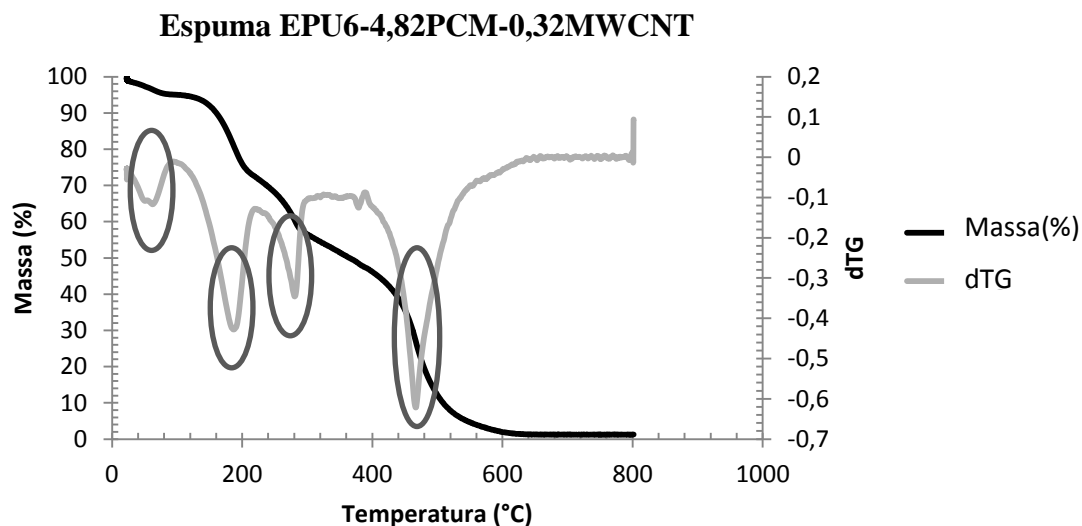


Figura 39-Termograma da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT.

A figura 40 representa a comparação entre as espumas em análise. De um modo geral e após analisar cada um dos termogramas, pode-se constatar que existem melhorias tanto a nível de perda de massa como da temperatura máxima de degradação térmica. A espuma que apresenta uma temperatura de degradação térmica superior à espuma EPU6, “branco”, é a espuma que tem CNTs. Em termos de perda de massa a espuma que tem PCMs e CNTs apresenta uma perda muito mais pequena quando comparada com a espuma sem qualquer material adicionado. Como já foi referido anteriormente, confirma-se que a presença de CNTs confere estabilidade térmica à espuma de poliuretano.

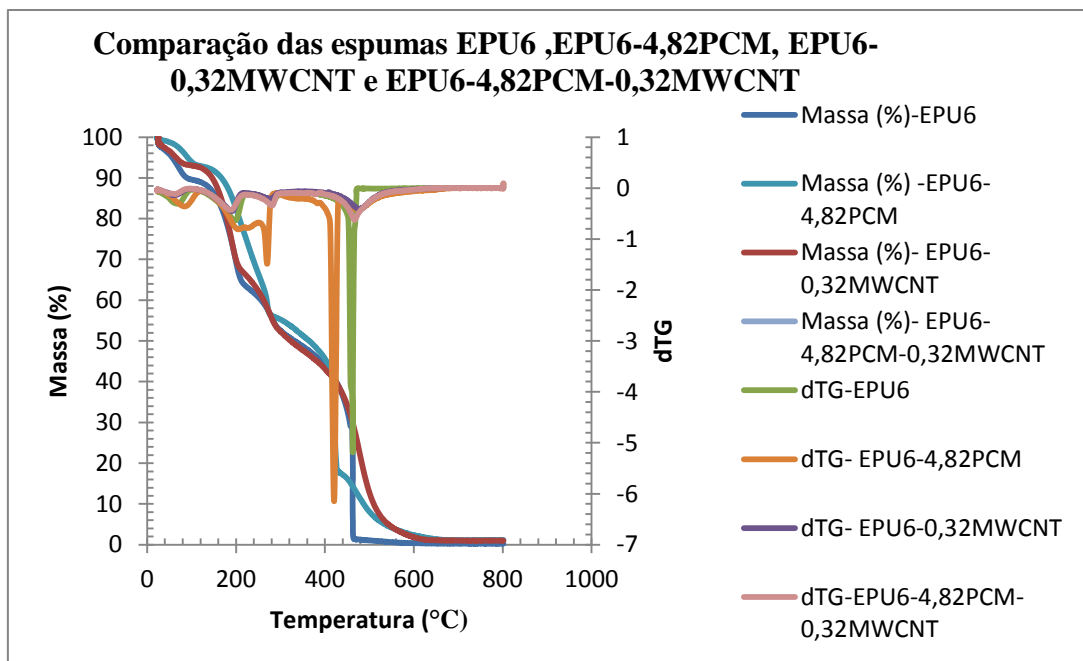


Figura 40-Comparação dos traços de TGA e respectiva derivada das espumas EPU6, EPU6-4,82PCM, EPU6-0,32MWCNT e EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT.

4.3.1. Preparação e Caracterização de PUs com PCMs e CNTs com nova razão de aspecto

Como os dados de condutividade, de entalpia e de densidade assim como as imagens de SEM das espumas apresentaram uma dispersão heterogênea preparou-se uma nova espuma com a mesma percentagem de PCMs e a mesma percentagem de CNTs mas com uma razão de aspecto média superior relativamente aos utilizados anteriormente, sendo esta de 750. Os cálculos da razão de aspecto média são apresentados em anexo, A.2.

Com uma razão de aspecto superior esperava-se que a condutividade térmica aumentasse contudo o mesmo não se verificou como se pode observar pela tabela 14. Comparando com os valores obtidos para a espuma preparada com CNTs com razão de aspecto inferior, constatou-se que os novos valores, apesar de não variarem ao longo da espuma, não são os resultados esperados. A densidade também baixou relativamente ao branco e à espuma com razão de aspecto inferior, como se pode comparar com a tabela 12 que mostra os valores da densidade do branco e da espuma com razão de aspecto inferior que são $86,35 \text{ kg/m}^3$ e $92,67 \text{ kg/m}^3$, respectivamente.

Tabela 14-Conductividade térmica e densidade obtidas da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT com razão de aspecto média de 750 e em diferentes pontos.

	Local	K (W/(m·K))	Densidade (kg/m ³)
EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750	Topo	0,036	74,49
	Meio	0,037	
	Base	0,036	

A tabela 15 é relativa à entalpia e temperatura de fusão da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750, isto é contendo CNTs com razão de aspeto superior relativamente à espuma estudada em 4.3. Verificou-se que para os valores da entalpia de fusão obtidos, em relação ao teor de PCM, não houve uma variação significativa. Aliás, tendo em conta a heterogeneidade intrínseca do tipo de amostra e às condições de funcionamento do DSC, os valores obtidos sugerem uma distribuição bastante regular dos PCMs ao longo da espuma e superior à obtida quando se utilizaram CNTs com razão de aspecto menor. As temperaturas de fusão obtidas não têm diferenças significativas relativamente à temperatura de fusão do PCM. Neste caso e comparando com a tabela 12 constatou-se que os valores obtidos para esta espuma são mais consistentes e considerou-se que esta será mais homogénea na distribuição de PCMs ao longo da mesma.

Tabela 15-Entalpia e temperatura de fusão da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT com razão de aspecto média de 750 e em diferentes pontos.

	Local	ΔH (J/g)	T _{fusão} (°C)	x _{PCM} (%)
EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750	Topo	4,5	24,69	4,23
	Meio	5,3	24,99	4,97
	Base	5,1	24,62	4,79

As figuras 41, 42 e 43 representam as imagens de SEM, nos vários pontos da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT. A figura 41 é relativa ao topo da espuma e ao comparar com a figura 36 A (topo), constatou-se que a nova espuma apresenta uma estrutura melhor e as células são bem visíveis.

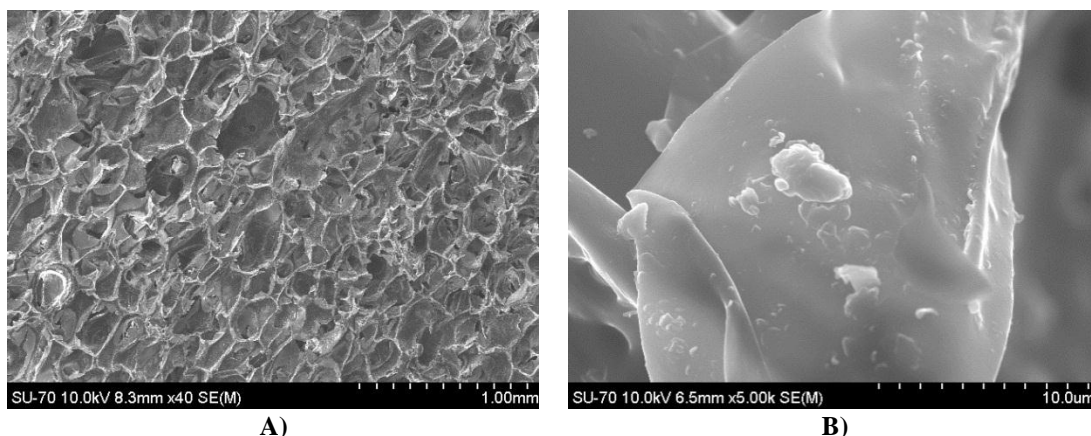


Figura 41-Imagens SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750, topo, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750, x5000.

A figura 42 é relativa ao meio da espuma e ao comparar com a figura 37 A, constatou-se que nesta última se conseguem identificar melhor as células e vendo a espuma mais em detalhe, figura 37 B), é possível observar um aglomerado de CNTs o mesmo não acontece na figura 41 B) pois não se consegue identificar claramente que tipo de material é, apenas se verifica que está aglomerado em alguns sítios.

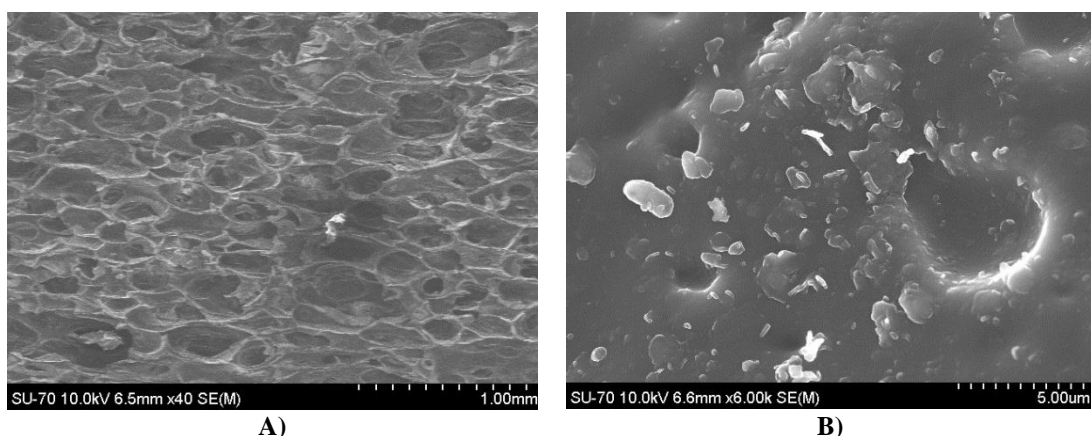


Figura 42-Imagens SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750, meio, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750, x6000.

A figura 43 é relativa à base da espuma e ao comparar com a figura 38 A, constatou-se que a estrutura é semelhante em ambas. Vendo a espuma em maior detalhe, figura 42 B), é possível observar um aglomerado de PCMs mas o mesmo não acontece na figura 38 B).

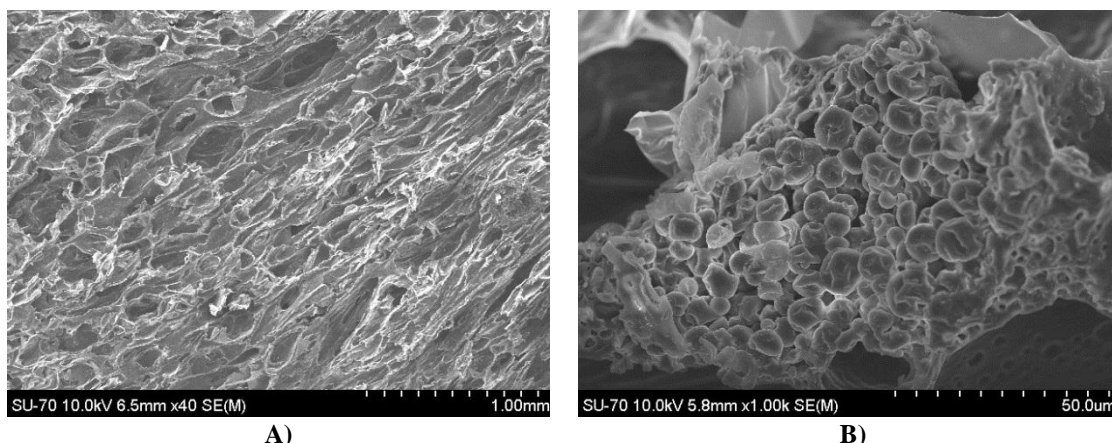


Figura 43-Figura 40-Imagens SEM. A) Espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750, base, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750, x1000.

No sentido de avaliar o efeito dos PCMs e dos CNTs com nova razão de aspecto (750) sobre a estabilidade térmica das espumas de poliuretano, a amostra EPU6-4,82PCM-0,32MWCNT,750 foi analisada por TGA, figura apresentada em anexo (figura D.1). A figura 44 representa a comparação entre as espumas com diferentes razões de aspecto. Constatou-se que as espumas, em termos de degradação térmica, aparentam ser muito semelhantes. Assim, e como já foi mencionado anteriormente confirma-se que a presença de CNTs confere estabilidade térmica à espuma de poliuretano.

Comparação entre as espumas com diferentes razões de aspecto, 300 e 750, respectivamente

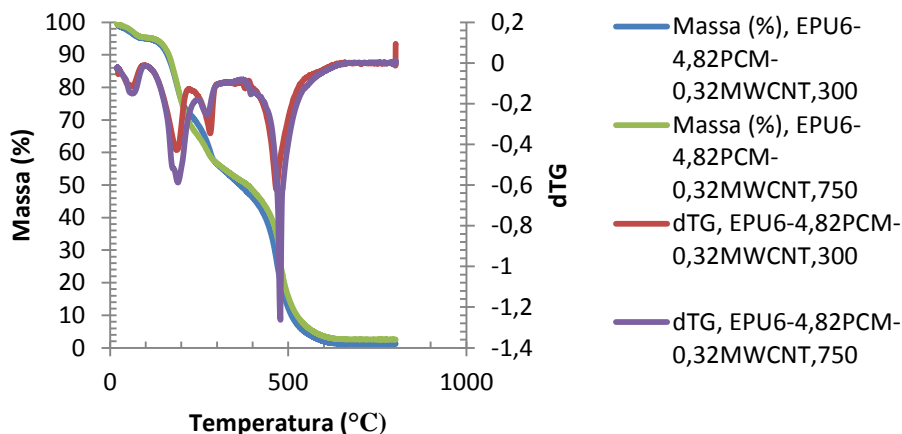


Figura 44- Comparação das espumas com diferentes razões de aspecto, 300 e 750 respectivamente.

Os resultados obtidos com razão de aspecto superior sugerem que este tipo de cargas deve ser selecionado para futuros estudos.

5. Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro

Os objetivos desta dissertação centraram-se na avaliação do comportamento térmico de espumas de poliuretano com diferentes materiais incorporados, PCMs e CNTs. Na literatura, já foram estudadas as espumas com os PCMs e as espumas com os CNTs porém, como não se encontraram espumas com ambos os materiais incorporados, tornou-se assim o desafio desta dissertação para se poder compreender como se pode tirar partido dos PCMs para aumentar a carga energética do material utilizando CNTs para aumentar a condutividade térmica.

Os CNTs influenciam a cinética de reação e por isso a extensão da reação diminuiu. No caso em estudo, verificou-se que em todas as espumas de poliuretano com CNTs a reação não foi completa. Assim, pode-se concluir que a diminuição da cinética da reação e consequente diminuição da extensão da reação, é devida à diminuição da mobilidade do sistema resultante da presença de CNTs.

Verificou-se que a densidade das espumas com carga adicionada diminuiu relativamente à espuma EPU6 contudo este resultado não era previsível já que por um lado a adição de cargas a uma espuma poderá estar associado a um aumento de massa/unidade de volume, porém tudo depende da natureza da carga: densidade e propriedades de superfície já que estes podem influenciar a cinética da reação e/ou expansão.

Verificou-se que a condutividade térmica não teve uma variação significativa quando foram adicionados PCMs. Com CNTs só para concentrações de 0.6% se verificou um aumento de cerca de 20% na condutividade térmica. Era expectável que os PCMs não alterassem a condutividade térmica da espuma, a não ser que ocorressem alterações significativas a nível estrutural (abertura ou fecho da célula, espessura da célula). A razão para esta diferença pouco significativa para concentrações baixas de CNTs poderá ter que ver com a razão de aspeto (razão entre comprimento e diâmetro do nanotubo) dos CNTs dificultando a percolação para razões de aspeto baixas.

Ao nível da degradação térmica fez-se uma comparação entre o branco, a espuma com PCMs, a espuma com CNTs e a espuma com PCMs e CNTs. De um modo geral, pode-se concluir que existem melhorias tanto a nível de perda de massa como a nível da temperatura de degradação térmica. A espuma que apresenta uma temperatura de degradação térmica superior à espuma EPU6, “branco”, é a espuma que tem CNTs. Em

termos de perda de massa a espuma que tem PCMs e CNTs apresenta uma perda muito mais pequena quando comparada com a espuma sem qualquer material adicionado.

Em conclusão, deve considerar-se fazer uma otimização da formulação da espuma ajustando as percentagens de catalisador e/ou tensioativo. Visto que a dispersão de CNTs é um parâmetro que pode influenciar as propriedades térmicas da espuma, deve-se também estudar novas formas de optimização da dispersão ou até mesmo outras técnicas de dispersão. Devendo também fazer-se um estudo do efeito da percentagem de CNTs, com vista a determinar do limite de percolação. Além disso, visto que o estudo feito foi apenas no seio da espuma deve-se também fazer estudos de fluxo de calor e da forma como a espuma se comporta como isolante assim como a determinação da capacidade calorífica dos nanocompósitos.

Referências Bibliográficas

1. Hakim, A.A.A., Nassar, M., Emam, A., and Sultan, M., *Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol*. Mater. Chem. Phys., 2011. **129**(1-2): p. 301-307.
2. Cai, Y., Song, L., He, Q., Yang, D., and Hu, Y., *Preparation, thermal and flammability properties of a novel form-stable phase change materials based on high density polyethylene/poly(ethylene-co-vinyl acetate)/organophilic montmorillonite nanocomposites/paraffin compounds*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(8): p. 2055-2062.
3. Han, Z. and Fina, A., *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(7): p. 914-944.
4. Biercuk, M.J., Llaguno, M.C., Radosavljevic, M., Hyun, J.K., Johnson, A.T., and Fischer, J.E., *Carbon nanotube composites for thermal management*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(15): p. 2767-2769.
5. Dounis, D.V. and Wilkes, G.L., *Structure-property relationships of flexible polyurethane foams*. Polymer, 1997. **38**(11): p. 2819-2828.
6. Gao, L.L., Liu, Y.H., Lei, H.W., Peng, H., and Ruan, R., *Preparation of Semirigid Polyurethane Foam with Liquefied Bamboo Residues*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **116**(3): p. 1694-1699.
7. Peixoto, V.M.F., *Estudo do comportamento térmico de espumas flexíveis de Poliuretano durante a fase de cura*, Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012.
8. Sarier, N. and Onder, E., *Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials*. Thermochimica Acta, 2007. **454**(2): p. 90-98.
9. Kang, S.M., Lee, S.J., and Kim, B.K., *Shape memory polyurethane foams*. Express Polymer Letters, 2012. **6**(1): p. 63-69.
10. Ravey, M. and Pearce, E.M., *Flexible polyurethane foam. I. Thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **63**(1): p. 47-74.
11. Harikrishnan, G. and Khakhar, D.V., *Modeling the Dynamics of Reactive Foaming and Film Thinning in Polyurethane Foams*. Aiche J., 2010. **56**(2): p. 522-530.
12. Hu, S., Wan, C., and Li, Y., *Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw*. Bioresource technology, 2012. **103**(1): p. 227-33.
13. Branca, C., Di Blasi, C., Casu, A., Morone, V., and Costa, C., *Reaction kinetics and morphological changes of a rigid polyurethane foam during combustion*. Thermochimica Acta, 2003. **399**(1-2): p. 127-137.
14. Ligoure, C., Cloitre, M., Le Chatelier, C., Monti, F., and Leibler, L., *Making polyurethane foams from microemulsions*. Polymer, 2005. **46**(17): p. 6402-6410.
15. Kumar, R., Misra, M.K., Kumar, R., Gupta, D., Sharma, P.K., Tak, B.B., and Meena, S.R., *Phase Change Materials: Technology Status and Potential Defence Applications*. Defence Science Journal, 2011. **61**(6): p. 576-582.
16. You, M., Zhang, X., Wang, J., and Wang, X., *Polyurethane foam containing microencapsulated phase-change materials with styrene-divinylbenzene co-polymer shells*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(12): p. 3141-3147.
17. Zalba, B., Marín, J.M., Cabeza, L.F., and Mehling, H., *Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*. Applied Thermal Engineering, 2003. **23**(3): p. 251-283.
18. Zhang, X.-x., Fan, Y.-f., Tao, X.-m., and Yick, K.-l., *Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **281**(2): p. 299-306.

19. Bosselmann, S. and Williams, R.O., III, *Has nanotechnology led to improved therapeutic outcomes?* Drug Development and Industrial Pharmacy, 2012. **38**(2): p. 158-170.
20. You, M., Zhang, X.-x., Wang, X.-c., Zhang, L., and Wen, W., *Effects of type and contents of microencapsulated n-alkanes on properties of soft polyurethane foams.* Thermochemica Acta, 2010. **500**(1-2): p. 69-75.
21. Chen, Z.-H., Yu, F., Zeng, X.-R., and Zhang, Z.-G., *Preparation, characterization and thermal properties of nanocapsules containing phase change material n-dodecanol by miniemulsion polymerization with polymerizable emulsifier.* Applied Energy, 2012. **91**(1): p. 7-12.
22. Sánchez-Silva, L., Carmona, M., de Lucas, A., Sánchez, P., and Rodríguez, J.F., *Scale-up of a suspension-like polymerization process for the microencapsulation of phase change materials.* Journal Of Microencapsulation, 2010. **27**(7): p. 583-593.
23. Li, W., Zhang, X.-X., Wang, X.-C., and Niu, J.-J., *Preparation and characterization of microencapsulated phase change material with low remnant formaldehyde content.* Mater. Chem. Phys., 2007. **106**(2-3): p. 437-442.
24. Demming, A., *Nanotechnology in motion.* Nanotechnology, 2012. **23**(6).
25. Rao, J.P. and Geckeler, K.E., *Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters.* Progress in Polymer Science, 2011. **36**(7): p. 887-913.
26. Kumar, K.P., Paul, W., and Sharma, C.P., *Green synthesis of gold nanoparticles with Zingiber officinale extract: Characterization and blood compatibility.* Process Biochemistry, 2011. **46**(10): p. 2007-2013.
27. Granmayeh Rad, A., Abbasi, H., and Afzali, M.H., *Gold Nanoparticles: Synthesising, Characterizing and Reviewing Novel Application in Recent Years.* Physics Procedia, 2011. **22**(0): p. 203-208.
28. Paclawski, K., Streszewski, B., Jaworski, W., Luty-Błocho, M., and Fitzner, K., *Gold nanoparticles formation via gold(III) chloride complex ions reduction with glucose in the batch and in the flow microreactor systems.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **143**: p. 208-215.
29. Liu, H.-L., Dai, S.A., Fu, K.-Y., and Hsu, S.-h., *Antibacterial properties of silver nanoparticles in three different sizes and their nanocomposites with a new waterborne polyurethane.* International Journal of Nanomedicine, 2010. **5**: p. 1017-1028.
30. Martinez-Gutierrez, F., Olive, P.L., Banuelos, A., Orrantia, E., Nino, N., Sanchez, E.M., Ruiz, F., Bach, H., and Av-Gay, Y., *Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles.* Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2010. **6**(5): p. 681-688.
31. Hou, P.-X., Liu, C., and Cheng, H.-M., *Purification of carbon nanotubes.* Carbon, 2008. **46**(15): p. 2003-2025.
32. Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., and Galiotis, C., *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties.* Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 357-401.
33. Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., and Chan, S.H., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes.* Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
34. Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Sümmchen, L., and Roy, C., *Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry.* Carbon, 2001. **39**(8): p. 1147-1158.
35. Meng, Z., Han, D., Wu, D., Zhu, H., and Li, Q., *Thermal Conductivities, Rheological Behaviors and Photothermal Properties of Ethylene Glycol-based Nanofluids Containing Carbon Black Nanoparticles.* Procedia Engineering, 2012. **36**(0): p. 521-527.
36. Khizhnyak, P.E., Chechetkin, A.V., and Glybin, A.P., *Thermal conductivity of carbon black.* Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 1979. **37**(3): p. 1073-1075.
37. Lee, L.J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., and Xu, G., *Polymer nanocomposite foams.* Composites Science and Technology, 2005. **65**(15-16): p. 2344-2363.

38. Allegra, G., Raos, G., and Vacatello, M., *Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(7): p. 683-731.
39. Kiliaris, P. and Papaspyrides, C.D., *Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 902-958.
40. Pavlidou, S. and Papaspyrides, C.D., *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(12): p. 1119-1198.
41. Tseng, C.-j., Yamaguchi, M., and Ohmori, T., *Thermal conductivity of polyurethane foams from room temperature to 20 K*. Cryogenics, 1997. **37**(6): p. 305-312.
42. Gerstner, P.M., Veikkolainen, S., and Gane, P.A.C., *Effective Thermal Conductivity of Liquid-Saturated Coatings and Their Liquid Vaporisation Behaviour*. Transp. Porous Media, 2012. **92**(3): p. 709-725.
43. Wu, J.-W., Sung, W.-F., and Chu, H.-S., *Thermal conductivity of polyurethane foams*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1999. **42**(12): p. 2211-2217.
44. Dohrn, R., Fonseca, J.M., Albers, R., Kusan-Bindels, J., and Marrucho, I.M., *Thermal conductivity of polyurethane foam cell gases: Improved transient hot wire cell-data of isopentane plus n-pentane mixtures - Extended Wassiljewa-model*. Fluid Phase Equilib., 2007. **261**(1-2): p. 41-49.
45. Wilson Nunes, d.S., *Advances on the hot wire technique*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(1): p. 15-20.
46. Canevarolo Junior, S.V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, ed. ARTLIBER
47. Camara-Hinojosa, A., Bueno-Baques, D., Rodriguez-Fernandez, O.S., and Ziolo, R.F., *Synthesis and Characterization of Magnetic Polyurethane Nanocomposite Foams*, in *Advanced Electron Microscopy and Nanomaterials*, Ponce, A.B.D., Editor 2010. p. 29-32.
48. Gao, J.J., Qu, R.J., Tang, B., Wang, C.H., Ma, Q.L., and Sun, C.M., *Control of the aggregation behavior of silver nanoparticles in polyurethane matrix*. J. Nanopart. Res., 2011. **13**(10): p. 5289-5299.
49. Harikrishnan, G., Singh, S.N., Kiesel, E., and Macosko, C.W., *Nanodispersions of carbon nanofiber for polyurethane foaming*. Polymer, 2010. **51**(15): p. 3349-3353.
50. Nikje, M.M.A. and Tehrani, Z.M., *Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Rigid Foam/Modified Nanosilica Composite*. Polym. Eng. Sci., 2010. **50**(3): p. 468-473.
51. Nguyen Thi Phuong, P., Ngo Vo Ke, T., and Phan Hue, P., *Fabrication of antibacterial water filter by coating silver nanoparticles on flexible polyurethane foams*, in *Apcpt-Asean Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology*, VanHieu, N., Editor 2009.
52. Alkan, C., Sari, A., Karaipekli, A., and Uzun, O., *Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(1): p. 143-147.
53. Kuznik, F., David, D., Johannes, K., and Roux, J.-J., *A review on phase change materials integrated in building walls*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(1): p. 379-391.
54. You, M., Zhang, X.X., Li, W., and Wang, X.C., *Effects of MicroPCMs on the fabrication of MicroPCMs/polyurethane composite foams*. Thermochimica Acta, 2008. **472**(1-2): p. 20-24.
55. You, M., Zhang, X.-x., Wang, X.-c., Zhang, L., and Wen, W., *Effects of type and contents of microencapsuled n-alkanes on properties of soft polyurethane foams*. Thermochimica Acta, 2010. **500**(1-2): p. 69-75.
56. Bernal, M.M., Angel Lopez-Manchado, M., and Verdejo, R., *In situ Foaming Evolution of Flexible Polyurethane Foam Nanocomposites*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011. **212**(9): p. 971-979.
57. Bandarian, M., Shojaei, A., and Rashidi, A.M., *Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes*. Polymer International, 2011. **60**(3): p. 475-482.

58. Sombatsompop, N., *Dynamic mechanical properties of ground flexible polyurethane foam particles and carbon-black-filled rubber vulcanisates*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1998. **37**(1): p. 1-18.
59. You, K.M., Park, S.S., Lee, C.S., Kim, J.M., Park, G.P., and Kim, W.N., *Preparation and characterization of conductive carbon nanotube-polyurethane foam composites*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(21): p. 6850-6855.
60. Appel, A.-K., Thomann, R., and Müllhaupt, R., *Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols*. Polymer, 2012. **53**(22): p. 4931-4939.
61. Dolomanova, V., Rauhe, J.C.M., Jensen, L.R., Pyrz, R., and Timmons, A.B., *Mechanical properties and morphology of nano-reinforced rigid PU foam*. Journal of Cellular Plastics, 2011. **47**(1): p. 81-93.
62. Chattopadhyay, D.K. and Webster, D.C., *Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(10): p. 1068-1133.
63. Matuschek, G., *Thermal degradation of different fire retardant polyurethane foams*. Thermochimica Acta, 1995. **263**(0): p. 59-71.
64. Tan, S., Abraham, T., Ference, D., and Macosko, C.W., *Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol*. Polymer, 2011. **52**(13): p. 2840-2846.
65. Bernal, M.M., Martin-Gallego, M., Romasanta, L.J., Mortamet, A.-C., López-Manchado, M.A., Ryan, A.J., and Verdejo, R., *Effect of hard segment content and carbon-based nanostructures on the kinetics of flexible polyurethane nanocomposite foams*. Polymer, 2012. **53**(19): p. 4025-4032.

Anexos

Anexo A- Cálculos

A.1. Cálculo do teor de PCM

Para o cálculo do teor de PCM teve-se como base estudos feitos por Zhang[16] e Sarier [8].

$$x_{PCM}(\%) = \frac{\Delta H_{amostra}}{\Delta H_{PCM}} \times 100 \quad \text{Equação A.1.1}$$

Onde $\Delta H_{amostra}$ é a entalpia de fusão da amostra obtida por DSC e ΔH_{PCM} é a entalpia de fusão do PCM.

Exemplo:

$$\Delta H_{amostra} = \Delta H_{EPU6-4,82PCM} = 4,3129 \text{ J/g}$$

$\Delta H_{PCM} = 107,3197 \text{ J/g}$, este valor da entalpia de fusão do PCM representa uma média com os valores obtidos por DSC (cápsula fechada e cápsula perfurada).

$$x_{PCM}(\%) = \frac{4,3129}{107,3197} \times 100 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow x_{PCM}(\%) = 4,02\%$$

A.2. Cálculo da razão de aspecto dos nanotubos de carbono

A razão de aspecto (AR) é a razão entre o comprimento e diâmetro do nanotubo.

Foram utilizados dois tipos de MWCNTs:

- 1) D > 50nm e L=10-20 µm;
- 2) D=20-40nm e L=10-30 µm.

$$AR = \frac{L}{D} \quad \text{Equação A.2.1}$$

$$\overline{AR_1} = \left(\frac{AR_{10} + AR_{20}}{2} \right) \quad \text{Equação A.2.2}$$

$$\overline{AR_2} = \left(\frac{AR_{10} + AR_{30} + AR_{20} + AR_{40}}{4} \right) \quad \text{Equação A.2.3}$$

Da equação A.2.1, determina-se a razão de aspecto para cada diâmetro e comprimento.

Exemplo: (utilizando os valores de 1) D=50nm e L=10 µm)

$$AR_{10} = \frac{10 \times 10^{-6}}{50 \times 10^{-9}} = 200$$

Fazendo o mesmo procedimento para L=20 µm vem:

$$AR_{20} = \frac{20 \times 10^{-6}}{50 \times 10^{-9}} = 400$$

Então a razão de aspecto média é:

$$\overline{AR_1} = \left(\frac{200+400}{2} \right) = 300$$

Para o ponto 2) o procedimento é exatamente o mesmo, só que neste caso obtêm-se quatro razões de aspecto:

$$AR_{10} = 500 \text{ (L=10 µm; D=20nm)}$$

$$AR_{30} = 1500 \text{ (L=30 µm; D=20nm)}$$

$$AR_{20} = 250 \text{ (L=10 µm; D=40nm)}$$

$$AR_{40} = 750 \text{ (L=30 µm; D=40nm)}$$

$$\overline{AR_2} = \left(\frac{AR_{10}+AR_{30}+AR_{20}+AR_{40}}{4} \right) = 750$$

Anexo B-Imagens SEM

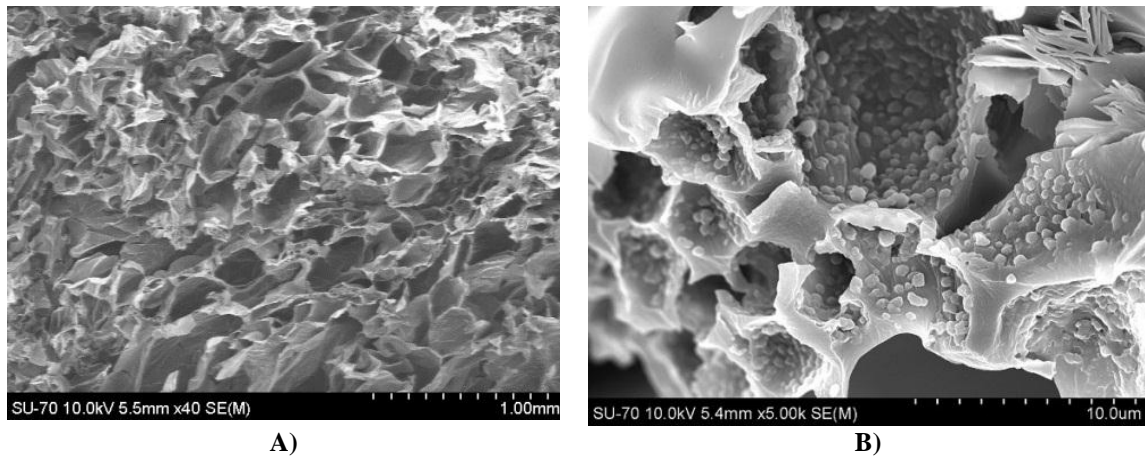


Figura B.1-Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-0,3MWCNT, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-0,3MWCNT, x5000.

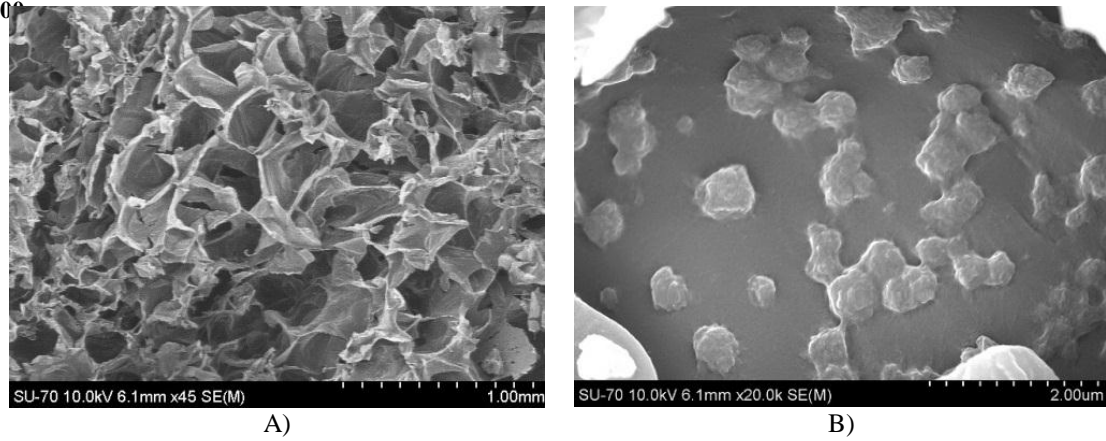


Figura B.2-Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-0,5MWCNT, x45. B) Detalhe da espuma EPU6-0,5MWCNT, x20000.

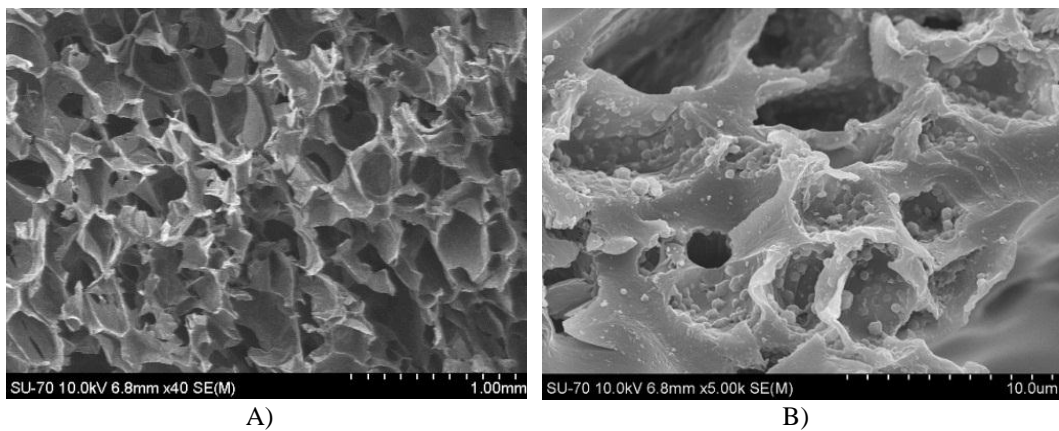


Figura B.3-Imagens de SEM. A) Espuma EPU6-0,75MWCNT, x40. B) Detalhe da espuma EPU6-0,75MWCNT, x5000.

**Anexo C-Tabelas de densidades dos reagentes, massas e percentagens
para os diferentes aditivos e para as espumas EPU5 e EPU6.**

Tabela C. 1- Densidade dos reagentes, volumes utilizados e massas obtidas para a espuma EPU6.

	Volume (mL)	Densidade (g/mL)	Massa (g)
Poliol	5	1,272	6,36
Água	0,9	0,9978	0,90
Tensioativo	0,5	1,055	0,53
Catalisador	0,6	0,840	0,50
Isocianato	10	1,230	12,3
			20,59

Tabela C. 2-Densidade dos reagentes, volumes utilizados e massas obtidas para a espuma EPU5.

	Volume (mL)	Densidade (g/mL)	Massa (g)
Poliol	5	1,272	6,36
Água	0,9	0,9978	0,90
Tensioativo	0,4	1,055	0,42
Catalisador	0,6	0,840	0,50
Isocianato	10	1,230	12,3
			20,48

Tabela C. 3-Percentagens de PCM relativamente à massa da espuma EPU5 e relativamente à massa de polioli.

	Massa total de PU (g)	Massa de PCM (g)	% PCM relativamente ao polioli	% PCM relativamente à massa total
EPU5-PCM	20,48	0,6614	10	4,58
EPU5-PCM	20,48	0,9921	15	6,87
EPU5-PCM	20,48	1,6535	25	11,5
EPU5-PCM	20,48	3,3071	50	22,9

Tabela C. 4-Percentagens de PCM relativamente à massa da espuma EPU6 e relativamente à massa de polioli.

	Massa	Massa de	% PCM relativamente	% PCM
--	--------------	-----------------	----------------------------	--------------

	total de PU (g)	PCM (g)	ao poliul	relativamente à massa total
EPU6-PCM	20,59	0,6614	10	3,21
EPU6-PCM	20,59	0,9921	15	4,82
EPU6-PCM	20,59	1,6535	25	8,03
EPU6-PCM	20,59	3,3071	50	16,06

Tabela C. 5-Percentagens de MWCNT relativamente à massa da espuma EPU6 e relativamente à massa de poliul.

	Massa total de PU (g)	Massa de MWCNT (g)	% MWCNT relativamente ao poliul	% MWCNT relativamente à massa total
EPU6-CNT	20,59	0,0066	0,1	0,032
EPU6-CNT	20,59	0,0198	0,3	0,096
EPU6-CNT	20,59	0,0331	0,5	0,161
EPU6-CNT	20,59	0,0496	0,75	0,241
EPU6-CNT	20,59	0,0661	1	0,321
EPU6-CNT	20,59	0,1323	2	0,643

Tabela C. 6- Percentagens de PCM e MWCNT com diferentes razões de aspecto relativamente à massa da espuma EPU6..

	Massa total de PU (g)	Massa de PCM (g)	Massa de MWCNT (g)	% PCM relativamente à massa total	% MWCNT relativamente à massa total
EPU6-PCM- CNT,300	20,59	0,992	0,066	4,82	0,32
EPU6-PCM- CNT,750	20,59	0,992	0,066	4,82	0,32

Anexo D-Termograma da espuma com PCMs e CNTs com nova razão de aspecto (750)

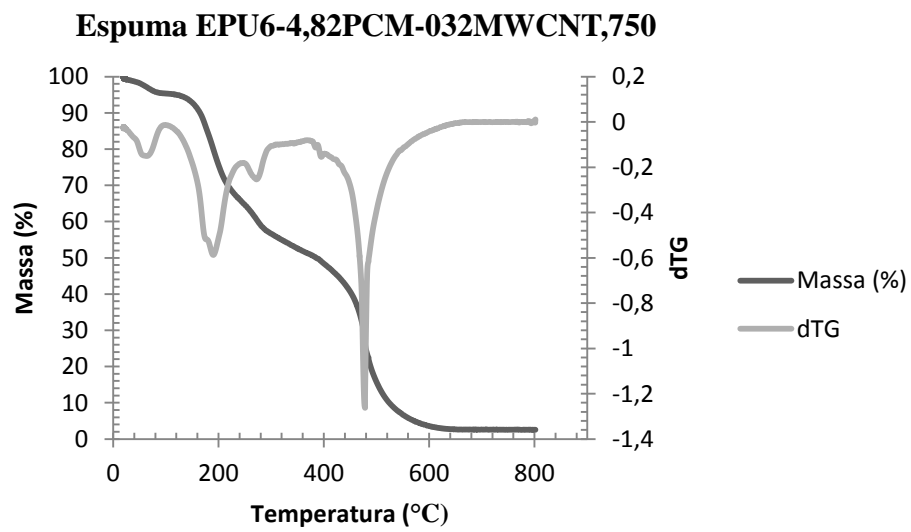


Figura D.1-Termograma da espuma EPU6-4,82PC